

Deposition, Charakterisierung und Bandanpassung oxidischer Dünnschichtmaterialien zur Lichtabsorption

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Jan Morasch aus Worms
Tag der Einreichung: 18. Mai 2017, Tag der Prüfung: 6. September 2017
September 2017 — Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Andreas Klein
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

FB 11 Material- und Geowissenschaften



Deposition, Charakterisierung und Bandanpassung oxidischer Dünnschichtmaterialien zur Lichtabsorption

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Jan Morasch aus Worms

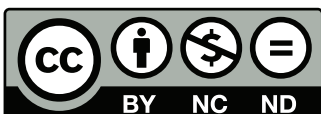
1. Gutachten: Prof. Dr. Andreas Klein
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 18. Mai 2017
Tag der Prüfung: 6. September 2017

Fachbereich Material- und Geowissenschaften
September 2017 — Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-67994](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-67994)
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/6799>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 26. September 2017

(Jan Morasch)



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Das All-Oxide PV Projekt	2
1.2	Ziele und Strukturierung dieser Arbeit	3
I	Grundlagen, Materialien und Methoden	5
2	Physikalische Grundlagen	7
2.1	Halbleiter	7
2.1.1	Grundlagen der Halbleiter-Physik	7
2.1.2	Bandverbiegung	14
2.1.3	Halbleiter-Metall-Kontakt	16
2.1.4	Halbleiter-Hetero-Kontakt	17
2.1.5	Modelle zur Bandanpassung	19
2.1.6	Fermi-Level-Pinning	21
2.1.7	Transport von Ladungsträgern über Grenzflächen	22
2.2	Grundlagen der Photovoltaik	24
2.2.1	Anforderungen an ein Absorbermaterial	24
2.2.2	Der p-n-Kontakt	25
2.2.3	Die n-i-p-Struktur	27
2.2.4	Verlustmechanismen	28
3	Materialien	33
3.1	Glassubstrate	33
3.2	Transparente leitfähige Oxide (TCO)	34
3.3	Titandioxid (TiO_2)	35
3.4	Kupferoxid (CuO und Cu_2O)	36
3.5	Bismutoxid (Bi_2O_3)	36
3.6	Cobaltoxid (CoO und Co_3O_4)	37
3.7	Bismutnickel- (BiNiO) und Bismutcobaltoxid (BiCoO)	38
3.8	Zinkoxinitrid (ZnON)	39
3.9	Nickeloxid (NiO)	40
3.10	Materialien zu Verwendung als Rückkontakt	41

4	Physikalische Grundlagen der experimentellen Methoden	43
4.1	Magnetron-Kathodenzerstäubung (MKZ)	43
4.1.1	Reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung (RMKZ)	45
4.1.2	Reaktive Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung (Ko-MKZ)	47
4.2	Photoelektronen-Spektroskopie (PES)	48
4.2.1	Physikalische Grundlagen der Photoelektronen-Spektroskopie . . .	49
4.2.2	Chemische Charakterisierung von Oberflächen	52
4.2.3	Quantitative Analyse	54
4.2.4	Kalibration und Auswertung der PES-Daten	56
4.2.5	Grenzflächenanalyse	58
4.3	Leitfähigkeits- und Hall-Messung	60
4.4	Transmissions-Spektroskopie	62
4.5	Bestimmung von J/U-Kennlinien am Solar-Simulator	66
4.6	Sonstige Methoden	68
II	Experimentelles	71
5	Experimenteller Aufbau	73
5.1	Integrierte UHV-Systeme	74
5.2	Depositionskammer für einfache und Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung	76
6	Experimentelle Durchführung	79
6.1	Substratpräparation und Reinigung	79
6.2	Dünnschichtpräparation	80
6.2.1	Herstellung von dünnen Schichten mittels MKZ	80
6.2.2	Herstellung von dünnen Schichten mittels Ko-MKZ	81
6.3	Herstellung von Solarzellen	82
III	Ergebnisse und Diskussion	85
7	Ergebnisse zu dünnen CuO-Schichten	87
7.1	PES-Analyse	88
7.1.1	Analyse von Rumpfniveau- und Valenzband-Emissionen	89
7.1.2	Bestimmung der Austrittsarbeit	91
7.1.3	Grenzflächenexperimente	92
7.2	Bandlückenbestimmung	103
7.3	Elektrische Messungen	105
7.3.1	Leitfähigkeit bei Raumtemperatur	105

7.3.2	Einfluss von Temperatur und Atmosphäre auf die Leitfähigkeit . . .	106
7.4	XRD-Messungen	109
7.5	CuO-Solarzellen	110
7.6	Zusammenfassung	112

8	Ergebnisse zu dünnen BiNiO- und BiCoO-Schichten sowie deren Ausgangsmaterialien	113
8.1	PES-Analyse	114
8.1.1	Form der Rumpfniveau- und Valenzband-Emissionen im Vergleich	115
8.1.2	Stöchiometrie der BiNiO- und BiCoO-Schichten	117
8.1.3	Detaillierte Betrachtung der Ni- und Co-Emissionslinien sowie der Valenzband-Region	119
8.1.4	Einfluss der Stöchiometrie auf die relativen Bindungsenergien . . .	123
8.1.5	Einflüsse der Stöchiometrie auf die Austrittsarbeit	127
8.2	Grenzflächenanalyse	130
8.2.1	Grenzflächenexperimente der Bi-haltigen Oxide mit ITO und RuO ₂ als Kontaktmaterial	131
8.2.2	Die ZnO Bi ₂ O ₃ - und Bi ₂ O ₃ Au-Grenzfläche	138
8.2.3	Grenzflächenexperimente zwischen BiNiO und BiCoO zu den selektiven Kontaktmaterialien TiO ₂ und NiO	140
8.2.4	Grenzflächenexperimente von BiCoO auf ITO und RuO ₂	144
8.2.5	NiO-Grenzflächenexperimente	146
8.2.6	Zusammenfassung der Grenzflächenexperimente	149
8.3	Strukturbestimmung	151
8.4	Bandlückenbestimmung	153
8.4.1	Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von Bi ₂ O ₃	154
8.4.2	Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von BiNiO	156
8.4.3	Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von BiCoO	159
8.5	Elektrische Messungen	162
8.5.1	Leitfähigkeit bei Raumtemperatur	162
8.5.2	Temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit	165
8.5.3	Impedanz-Spektroskopie an dünnen Bi ₂ O ₃ -Schichten	166
8.6	Charakterisierung von Solarzellen mit Bi-basierten Absorbermaterialien .	167
8.6.1	Solarzellen mit Bi ₂ O ₃ -Absorber	168
8.6.2	Solarzellen mit BiNiO-Absorber	170
8.6.3	Solarzellen mit BiCoO-Absorber	172
8.7	Versuche zur Dotierbarkeit von Bi ₂ O ₃ -Schichten	174
8.8	Zusammenfassung	176

9	Ergebnisse zu dünnen ZnON-Schichten	179
9.1	PES-Analyse	180
9.2	Bandlückenbestimmung	186
9.3	Elektrische Charakterisierung	188
9.4	Stabilitätsprobleme von ZnON	189
9.5	Struktur der ZnON-Schichten	191
9.6	Zusammenfassung	191
10	Vergleichende Diskussion der verschiedenen Materialsysteme	193
10.1	Möglichkeiten zur Reduktion der Bandlücke von Oxiden	193
10.2	Relative Lagen der Bänder von oxidischen Halbleitern	201
10.3	Zusammenhang der Grenzflächeneigenschaften mit Kennwerten der un- tersuchten Solarzellen	204
11	Zusammenfassung	209
	Literaturverzeichnis	212
A	Anhang	241
	Abbildungsverzeichnis	241
	Tabellenverzeichnis	257
	Danksagung	258
	Lebenslauf	261

1 Einleitung

Langfristig betrachtet stellt die Sonnenenergie wohl die einzige Energieform dar, die sowohl ausreichend vorhanden ist, als auch nachhaltig genutzt werden kann, um den steigenden Energiebedarf der Menschheit zu decken. Die Energie der Sonne kann auf der Erde z. B. durch Technologien wie Wind- oder Wellenkraftwerke genutzt werden. Auch eine Nutzung über einen Biomasse-Kreislauf ist denkbar, stellt jedoch einen relativ trägen Prozess dar bzw. würde viel Fläche in Anspruch nehmen und steht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion. Mit Hilfe der Photovoltaik kann die Sonnenenergie direkt elektrisch nutzbar gemacht werden, daher wird diese Technologie auch in Zukunft eine wichtige Rolle bei der Energiegewinnung spielen.

Zur Zeit stehen zur Herstellung von anorganischen Solarzellen unter Nutzung nur eines elektronischen Übergangs verschiedene Materialien wie z. B. CdTe, CIGS (Cu(In,Ga)Se_2), Si oder GaAs zur Verfügung, die zu Wirkungsgraden im Bereich von ca. 22-29 % führen [1].

Bei Betrachtung des Gesamtmarktes spielen Solarzellen basierend auf Silizium eine dominante Rolle [2]. Allerdings ist durch den geringeren Materialeinsatz und kontinuierliche Produktionsverfahren gerade auf dem Gebiet der Dünnschicht-Solarzellen ein hohes Potential für eine kostengünstige Herstellung vorhanden. Die etablierten Technologien wie beispielsweise CdTe- oder CIGS-Solarzellen beinhalten jedoch Materialien, deren Verfügbarkeit auf längere Sicht problematisch sein kann. Daher stellt, neben der Weiterentwicklung der bestehenden Systeme, die Untersuchung neuer Materialien zur Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen ein interessantes Forschungsgebiet dar.

Anhand der Tatsache, dass im Bereich der oxidischen Halbleiter nur relativ wenige Materialien, wie z. B. Cu_2O , [3] im Hinblick auf ihre Verwendung in der Photovoltaik untersucht wurden, zeigt, dass hier noch ein hoher Bedarf an Grundlagenforschung besteht. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen könnten ebenfalls für andere Gebiete, wie beispielsweise der Photokatalyse, von Interesse sein [4]. Daher beschäftigen sich große Teile dieser Arbeit mit der Herstellung und Charakterisierung oxidischer Halbleiter, die geeignete Eigenschaften zur Lichtabsorption besitzen und auch hinsichtlich ihrer photovoltaischen Aktivität untersucht werden sollen.

1.1 Das All-Oxide PV Projekt

Diese Arbeit wurde im Rahmen des All-Oxide Photovoltaik Projekts durchgeführt. Dieses wurde von der Europäischen Kommission finanziert und verfügte über ein Gesamtbudget von ca. 3 Millionen Euro bei einer Laufzeit von 3 Jahren. Ziel des Projektes war die Entwicklung einer Solarzelle, die ausschließlich aus oxidischen Materialien aufgebaut ist.

Metalloxide besitzen in der Regel eine hohe chemische Stabilität und niedrige Toxizität. Viele industriell genutzte Metalle wie beispielsweise Cu, Ti, Zn, Sn, Ni und Co zeichnen sich durch eine relativ hohe Verfügbarkeit in der Erdkruste aus [5]. Die Oxide dieser Metalle werden teilweise bereits für photovoltaische Anwendungen genutzt bzw. gelten als vielversprechende Kandidaten auf diesem Gebiet. Fluor-dotiertes Zinn-oxid (FTO) wird beispielsweise als transparenter elektrischer Leiter für Frontkontakte von Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt [6, 7]. Des Weiteren können TiO_2 und NiO als selektive Kontaktmaterialien für den Elektronen- bzw. Lochtransport verwendet werden [8, 9]. Die größte Herausforderung stellt jedoch zur Zeit die Herstellung und Verwendung von Metalloxiden zur Lichtabsorption dar, da viele dieser Materialien über eine Bandlücke oberhalb von 2 eV verfügen [10, 11]. Kupfer- und Cobaltoxide gelten jedoch aufgrund ihrer geringen Bandlücke und ihres hohen Absorptionskoeffizienten als vielversprechend [12–17]. Es muss allerdings beachtet werden, dass gerade Übergangsmetalloxide elektronische Eigenschaften besitzen, die unvorteilhaft für ihren Einsatz in photovoltaischen Bauteilen sein können. So sind sowohl die geringe Lebensdauer von angeregten elektronischen Zuständen, als auch eine geringe Mobilität von Ladungsträgern bekannte Probleme bei diesen Materialien [18]. Aufgabe des All-Oxide PV Projektes war es daher, Metalloxide zu finden, deren Eigenschaften an die unterschiedlichen Materialanforderungen in einer Solarzelle angepasst sind und die sich in Form von dünnen Schichten präparieren lassen.

Die Realisierung eines photovoltaischen Bauteils ist bei ausschließlicher Verwendung von Oxiden mit weiteren Herausforderungen verbunden. So wird die Herstellung eines p-n-Homokontaktes, wie er bei einkristallinen Si-Solarzellen verwendet wird, durch Fermi-Level-Pinning und Selbstkompensation erschwert (siehe 2.1.6 und 2.2.3). Die Nutzung eines p-n-Heterokontaktes wäre hier zwar eine Alternative, jedoch müssen dabei zuerst passende Materialkombinationen gefunden werden, was in der Regel mit einem hohen Aufwand an Forschung und Entwicklung verbunden ist, wie am Beispiel von CdTe-Solarzellen deutlich wird [1, 19]. Um eine möglichst einfache Bauteilstruktur zu verwenden und gleichzeitig einzelne Absorbermaterialien im Hinblick auf ihre photovoltaischen Eigenschaften charakterisieren zu können, wurde im All-Oxide PV Projekt

eine n-i-p-Schichtstruktur verwendet. Dabei können auch intrinsisch halbleitende Oxide als Absorber dienen. Diese sind zwischen n- und p-dotierten Oxiden eingeschlossen, welche als selektive Kontakte für Elektronen bzw. für Löcher dienen. Innerhalb des Projektes wurden TiO_2 und NiO als n- und p-leitende Schichten verwendet.

1.2 Ziele und Strukturierung dieser Arbeit

Um eine hohe Flexibilität bei der Materialauswahl zu gewährleisten, bestand das erste Ziel dieser Arbeit im Aufbau und Inbetriebnahme einer Vakuumkammer zur Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung. Hierzu wurde eine bestehende Kammer am DAISY-MAT durch die Konstruktion eines neuen Deckelflansches modifiziert. Genauere Informationen zu diesem Thema finden sich in Abschnitt 5.2.

Die sich anschließende Aufgabe war es, oxidische Dünnschichtmaterialien herzustellen, die Bandlücken im sichtbaren Lichtspektrum, d. h. zwischen 1 und 2 eV besitzen. Wünschenswert wäre hierbei die Entwicklung von Materialien, bei denen die energetische Lage von Valenzband-Maximum bzw. Leitungsband-Minimum variiert werden kann, um somit die Bandlücke an die gewünschten Anforderungen anpassen zu können. Diese Materialien sollen des Weiteren mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie, Transmissions-Spektroskopie sowie elektrischen Charakterisierungsmethoden untersucht werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit besteht in der Analyse von Bandanpassungen zwischen den Absorbermaterialien und potentiellen Kontaktmaterialien. Der Fokus liegt hierbei vor allem auf Grenzflächen, die in einem möglichen Bauteil vorhanden sind. Daraus ergibt sich gleichzeitig die letzte Aufgabe dieser Arbeit, die in der Herstellung und Charakterisierung von photovoltaischen Bauteilen besteht. Dadurch sollen Informationen über die Photoaktivität der verwendeten Materialien erhalten werden.

Die Dissertation ist im Groben in drei Teile strukturiert. Der erste Teil beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen, die zum Verständnis der Arbeit nötig sind (Kapitel 2). Hier werden wichtige Modelle und Prinzipien der Halbleiterphysik allgemein beschrieben. Anschließend folgt eine Einführung in die Photovoltaik bis hin zur Vorstellung verschiedener Bauarten von Solarzellen.

In Kapitel 3 werden die verwendeten Materialien beschrieben. Hier wird zunächst auf die selektiven Kontaktmaterialien eingegangen, gefolgt von verschiedenen Oxiden zur Lichtabsorption. Abschließend werden Materialien eingeführt, die als Front- bzw. Rückkontakt in einem photovoltaischen Bauteil eingesetzt werden können. Die physikalischen Grundlagen der verwendeten Depositions- und Messmethoden werden hier ebenfalls beschrieben (Kapitel 4).

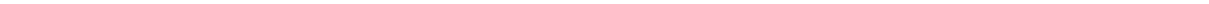
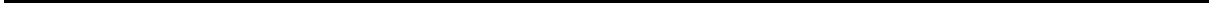
Der zweite Teil der Dissertation beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau der verwendeten Vakuum-Systeme DAISY-MAT und DAISY-SOL (Kapitel 5). Im Besonderen wird hier auf die Komponenten sowie die Funktionsweise einer Vakuumkammer zur Magnetron-Kathodenzerstäubung eingegangen.

Im dritten Teil werden die Ergebnisse der Arbeit dargestellt und diskutiert. Diese sind sowohl nach Materialgruppen, als auch nach Charakterisierungsmethoden unterteilt. So beschäftigt sich Kapitel 7 mit den Resultaten zu dünnen Kupferoxid-Schichten und deren Bandanpassungen zu Kontaktmaterialien. In Kapitel 8 werden die Ergebnisse zu den Mischsystemen $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ sowie deren Ausgangsmaterialien behandelt. Hierbei werden die Materialeigenschaften vorwiegend durch die Manipulation des Kationen-Verhältnisses variiert. Des Weiteren wurden Experimente durchgeführt, bei denen neben Sauerstoff ein weiteres Anion, in diesem Fall Stickstoff, in ZnO eingebracht wurde. Die Ergebnisse zu den somit hergestellten Zinkoxinitrid-Schichten sind in Kapitel 9 dargestellt.

Eine vergleichende Diskussion der verschiedenen Materialsysteme sowie eine Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse finden sich schließlich in den Kapiteln 10 und 11.

Teil I

Grundlagen, Materialien und Methoden



2 Physikalische Grundlagen

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen, die für diese Arbeit die höchste Relevanz besitzen. Dabei soll zunächst auf die fundamentalen Eigenschaften von Halbleitern und deren Kontaktverhalten untereinander sowie mit metallischen Materialien eingegangen werden. Auch das sogenannte Fermi-Level-Pinning und der Stromtransport über Grenzflächen werden dabei betrachtet.

Des Weiteren soll auf die Grundlagen der Photovoltaik eingegangen werden. Neben dem prinzipiellen Aufbau und den Verlustmechanismen einer Solarzelle werden dabei auch die Anforderungen an Absorbermaterialien beschrieben.

2.1 Halbleiter

Die zentrale Fähigkeit einer Solarzelle besteht in der Absorption von elektromagnetischer Strahlung unter Erzeugung und Separation von Ladungsträgern, die anschließend in Form eines elektrischen Stroms genutzt werden können. Zur praktischen Umsetzung existieren hierbei prinzipiell sehr unterschiedliche Ansätze wie beispielsweise organische, anorganische sowie farbstoffsensibilisierte Solarzellen [8, 19, 20].

Alle diese Konzepte haben jedoch gemein, dass die Materialklasse der Halbleiter benötigt wird, um die gewünschte Funktionalität zu erzielen. Neben den Materialeigenschaften selbst spielt hierbei die Bandanpassung an den Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Halbleitern sowie zwischen Halbleitern und Metallen eine wichtige Rolle. Daher soll im Folgenden auf die physikalischen Grundlagen von Halbleitern und deren Grenzflächen eingegangen werden.

2.1.1 Grundlagen der Halbleiter-Physik

Die Unterschiede in den Eigenschaften von Metallen, Halbleitern und Isolatoren liegen in deren elektronischen Strukturen begründet, welche mit dem sogenannten Bändermodell beschrieben werden können [21]. Ausgehend vom einzelnen Atom positionieren sich im thermodynamischen Gleichgewicht alle vorhandenen Elektronen in die jeweils energetisch am niedrigsten gelegenen Zustände. Bei der Entstehung einer Bindung zwischen zwei Atomen bilden sich nun gemeinsame Molekülorbitale aus, die von

den Elektronen beider Atome besetzt werden. Je nach Gesamtzahl der Elektronen und Anordnung der Energieniveaus können diese unbesetzt, voll besetzt oder teilweise besetzt sein [22].

Beim Übergang zu einem Festkörper ist nun eine Größenordnung von 10^{23} Atome/cm³ zu betrachten, die eine Vielzahl von gemeinsam zu besetzenden Zuständen ausbilden. Diese werden zu quasi-kontinuierlichen Bändern zusammengefasst, welche jedoch streng genommen nach wie vor aus diskreten Zuständen bestehen. Genau wie die Molekülorbitale werden auch die Bänder ihrer energetischen Lage nach besetzt.

Wird dabei ein Band nur teilweise gefüllt, befinden sich direkt oberhalb des höchst-besetzten Zustandes (entspricht bei 0 K dem Fermi-Niveau) weitere freie Zustände. Dadurch können Elektronen nahe des Fermi-Niveaus auch geringe Energien aufnehmen, um in einen höheren Zustand zu gelangen und dort transportiert zu werden. Ein solches System führt zu einem metallischen Verhalten des entsprechenden Materials.

Durch die Aufspaltung in bindende und anti-bindende Zustände können jedoch auch Energiebereiche zwischen einzelnen Bändern entstehen, die nicht von Elektronen besetzt werden können. Diese Energiebereiche werden als Bandlücke bezeichnet. Ist nun ein Band voll besetzt und durch eine Bandlücke vom nächsten unbesetzten Band getrennt, wird das entsprechende Material als Halbleiter bzw. Isolator bezeichnet. Je nach Definition entscheidet entweder die Größe der Bandlücke oder die Möglichkeit zur Ladungsträgerinjektion in das Material darüber, ob ein Halbleiter oder ein Isolator vorliegt. Häufig werden jedoch Materialien mit einer Bandlücke größer als 3 eV als Isolatoren bezeichnet.

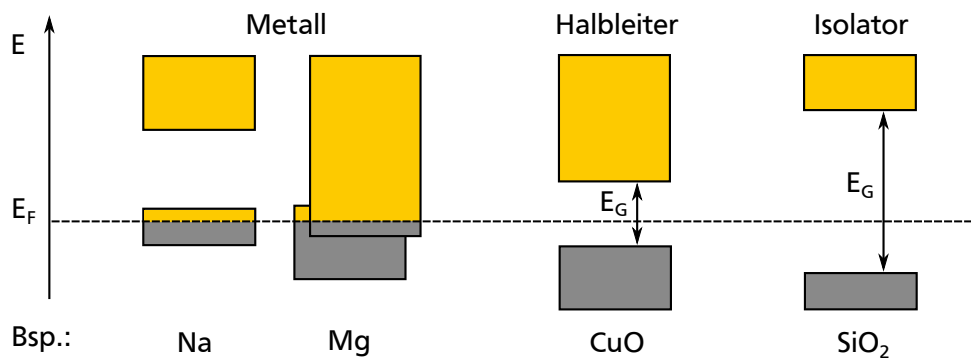


Abbildung 2.1: Schematische Skizze der Energiebänder für Metalle, Halbleiter und Isolatoren ohne angeregte Ladungsträger. Besetzte Zustände sind in grau und unbesetzte Zustände in gelb dargestellt. Während Metalle teilweise besetzte Bänder aufweisen sind bei Halbleitern und Isolatoren die besetzten Zustände von den unbesetzten Zuständen durch die Bandlücke E_G getrennt.

In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung der Energiebänder für Metalle, Halbleiter und Isolatoren gegeben. Dabei sind zwei mögliche Konfigurationen zur Entste-

hung eines metallischen Systems gezeigt. Zum einen können nur halb besetzte Bänder vorliegen, wie es beispielsweise in einem Natrium-Kristall der Fall ist, zum anderen kann sich jedoch auch ein eigentlich voll besetztes Band mit einem energetisch teilweise niedriger liegenden Band überlagern und Elektronen an dieses abgeben. Eine solche elektronische Konfiguration ist z. B. für Magnesium zu beobachten.

Die Trennung der besetzten Zustände von den unbesetzten Zuständen durch die Bandlücke E_G ist für Halbleiter und Isolatoren ebenfalls in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Lage des Fermi-Niveaus ergibt sich aus der Besetzung der verfügbaren Zustände mit Elektronen, welche nach der Fermi-Dirac-Statistik erfolgt. Für nicht-entartete Halbleiter liegt dabei das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke. Die Fermi-Verteilung ist in Gleichung 2.1 gegeben und beinhaltet neben dem chemischen Potential der Elektronen lediglich eine Temperaturabhängigkeit. Für 0 K kann das chemische Potential μ der Fermi-Energie E_F gleichgesetzt werden.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.1)$$

Im Falle von Halbleitern befinden sich bei 0 K alle Ladungsträger in einem vollbesetzten Band, welches als Valenzband bezeichnet wird, während das sogenannte Leitungsband hingegen komplett leer ist. In diesem Zustand kann das Material keinen elektrischen Strom leiten. Hierzu müssen Ladungsträger über die Bandlücke angeregt werden, wozu beispielsweise thermische Energie nötig ist. Eine Anregung mit elektromagnetischer Strahlung ist jedoch ebenfalls möglich und stellt die Basis des photovoltaischen Effekts dar (vergleiche Abschnitt 2.2).

Um die Ladungsträgerkonzentration im Valenz- und Leitungsband bei Zufuhr von thermischer Energie berechnen zu können, wird neben der Fermi-Funktion $f(E)$ außerdem die Zustandsdichte der Bänder benötigt. Daraus ergeben sich folgende Gleichungen für die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen im Leitungsband n bzw. für die Ladungsträgerkonzentration der Löcher im Valenzband p :

$$n = \int_{E_{LBM}}^{\infty} N_{LB}(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad \text{bzw.} \quad p = \int_{-\infty}^{E_{LBM}} N_{VB}(E) \cdot (1 - f(E)) \cdot dE \quad (2.2)$$

Die Zustandsdichte des jeweiligen Bandes ist als $N_{LB}(E)$ bzw. $N_{VB}(E)$ bezeichnet. Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration genügt jedoch der Energieverlauf der Bänder im Bereich der Bandkanten. Dieser kann näherungsweise durch eine parabolische

Funktion ausgedrückt werden, woraus folgt:

$$N(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{E} dE \quad (2.3)$$

Dabei ist V das Volumen und m^* die effektive Masse der Ladungsträger [23]. Die effektive Masse kann für Elektronen und Löcher unterschiedliche Werte annehmen und ist zudem materialabhängig. In Kombination mit Gleichung 2.2 ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \int_{E_{\text{LBM}}}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_{\text{LBM}}}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE \quad (2.4)$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \int_{-\infty}^{E_{\text{VBM}}} \frac{\sqrt{E_{\text{VBM}} - E}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE \quad (2.5)$$

Liegt das Fermi-Niveau in einem Halbleiter um mindestens $3k_B T$ von den Bandkanten jeweils in Richtung der Bandlücke entfernt, so wird von einem nicht-entarteten Halbleiter gesprochen. In diesem Fall kann die Fermi-Verteilung durch eine Boltzmann-Verteilung angenähert werden, was zu folgender Vereinfachung der Gleichungen 2.4 und 2.5 führt:

$$n \approx 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_e^* \cdot k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{LBM}} - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

$$p \approx 2 \left(\frac{2\pi \cdot m_h^* \cdot k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_{\text{VBM}}}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Des Weiteren ergibt sich folgender Zusammenhang für das Produkt der beiden Ladungsträgerkonzentrationen n und p .

$$n \cdot p = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot (m_e^* \cdot m_h^*)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

In einem intrinsischen Halbleiter werden keine Ladungsträger von außen, wie beispielsweise durch elektrisch geladene Defekte, in das Material eingebracht. Das bedeutet, dass für jedes im Leitungsband vorhandene Elektron auch ein Loch im Valenzband entstehen muss. Aus dieser Ladungsneutralität heraus kann die Lage des Fermi-Niveaus eines intrinsischen Halbleiters bestimmt werden. Diese befindet sich näherungsweise in der Mitte der Bandlücke, hängt jedoch von den effektiven Massen von Elektronen und Löchern im Material ab. Besitzen Valenz- und Leitungsband eine unterschiedliche Krümmung im Impuls-Raum, so wirkt sich dies auf das Verhältnis der effektiven Massen und somit auf die Position des Fermi-Niveaus aus. Dieser Zusammenhang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$E_F = \frac{E_{LBM} + E_{VBM}}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.9)$$

Je nach Energieverlauf der Bandkanten im Impulsraum stellen sich unterschiedliche Situationen für den Charakter der Bandlücke eines Halbleiters ein. Liegt das Valenzband-Maximum bei einem identischen k -Wert wie das Leitungsband-Minimum, so wird dies als direkte Bandlücke bezeichnet. Stellt sich hingegen ein Versatz zwischen der Position des Leitungsband-Minimums im Bezug zum Valenzband-Maximum ein, so handelt es sich dabei um eine indirekte Bandlücke. In Abbildung 2.2 sind diese beiden Fälle schematisch dargestellt.

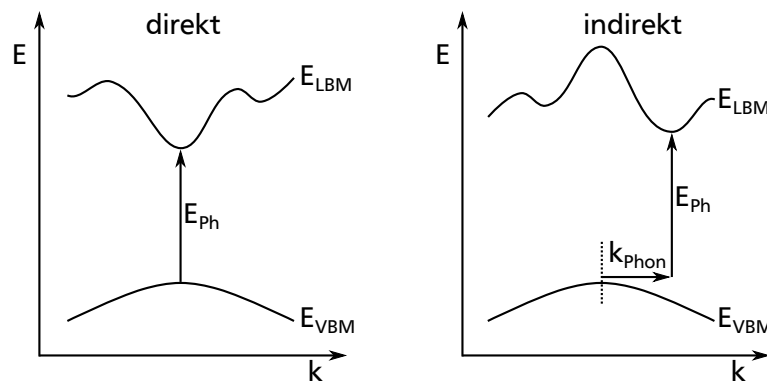


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energiebänder für einen direkten (links) bzw. indirekten Übergang (rechts).

Verfügt ein Material über eine direkte Bandlücke, so wird ausschließlich ein Photon mit ausreichend hoher Energie ($E_{Ph} \geq E_G$) benötigt, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Im Falle einer indirekten Bandlücke muss für einen elektronischen Übergang ebenfalls ein Impuls k_{Phon} zu- oder abgeführt werden. Da hierzu

ein Photon nicht in der Lage ist, wird ein zusätzliches Phonon benötigt. Es handelt sich daher um einen Drei-Teilchen-Prozess, dessen Auftreten wesentlich unwahrscheinlicher ist als ein direkter Übergang. Infolgedessen verfügen indirekte Halbleiter über einen geringeren Absorptionskoeffizienten, wodurch, in Relation zu einem direkten Halbleiter, höhere Schichtdicken benötigt werden, um den gleichen Anteil an elektromagnetischer Strahlung zu absorbieren. Für Dünnschicht-Solarzellen sind deshalb Materialien mit einer direkten Bandlücke im Bereich des sichtbaren Spektrums vorzuziehen.

Bislang wurden ausschließlich defektfreie Halbleiter betrachtet. Gerade bei der Deposition mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung werden jedoch Schichten erhalten, die eine hohe Konzentration von Defekten besitzen können. Im Folgenden sollen daher deren Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Halbleiters beschrieben werden. Hierbei sollen ausschließlich elektronisch aktive Punktdefekte betrachtet werden.

Zunächst ist zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten zu unterscheiden. Ein intrinsischer Defekt entsteht ohne Beteiligung eines Fremdatoms. Als Beispiel hierfür können Sauerstoffleerstellen in oxidischen Halbleitern genannt werden. Fehlt ein Sauerstoff-Ion, das im ungestörten Kristallgitter einen Oxidationszustand von (-II) besäße, so entsteht ein positiv geladener Defekt. Um die Ladungsneutralität zu erhalten, muss der Kristall dies mit der Produktion von negativen Ladungen kompensieren. Abhängig von den energetischen Verhältnissen im Material können hierbei auch Elektronen frei werden, die die Lage des Fermi-Niveaus beeinflussen können.

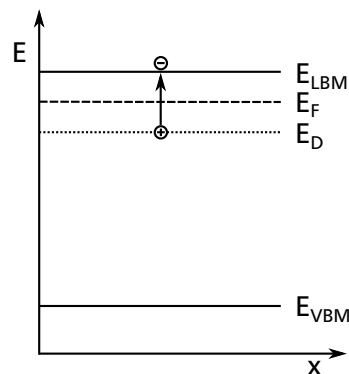


Abbildung 2.3: Banddiagramm eines n-Halbleiters mit angeregtem Donator-Niveau E_D .

Im Falle von extrinsischen Defekten werden einem Wirtsmaterial Fremdatome hinzugefügt. Dies wird auch als Dotieren bezeichnet und kann anschaulich anhand eines Silizium-Kristalls erklärt werden. Im ungestörten System besitzen alle Si-Atome vier Valenz-Elektronen. Werden nun einzelne Atome beispielsweise durch Bor mit drei Valenz-Elektronen bzw. Phosphor mit fünf Valenz-Elektronen ersetzt, so werden dem Material Elektronen entzogen bzw. zugeführt. Dadurch kann die Lage des Fermi-Niveaus

zu geringeren oder höheren Energien verschoben werden, was als p- bzw. n-Dotierung bezeichnet wird [21].

Im Bändermodell können die eingebrachten Defekte als zusätzliche Zustände betrachtet werden. Diese werden in der Regel als Donator- bzw. Akzeptor-Niveaus bezeichnet, je nachdem, ob Elektronen in das Material eingebracht oder gebunden werden. In Abbildung 2.3 ist exemplarisch die Situation für einen n-Halbleiter mit ionisiertem Donator-Niveau E_D dargestellt. Je nach energetischem Abstand zu den Bandkanten können sich die Dotier-Niveaus bereits bei Raumtemperatur in einem angeregten Zustand befinden. Dies kann zu einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von mehreren Größenordnungen führen, was technologisch vielfältig angewandt wird [21, 24–26].

Die Besetzung der Defektzustände hängt von deren Lage relativ zu den Bandkanten sowie von der Fermi-Energie ab. Unter Berücksichtigung der Fermi-Dirac-Verteilung ergeben sich für die Konzentration der angeregten Donator- bzw. Akzeptor-Zustände folgende Zusammenhänge [21]:

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)} \quad (2.10)$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \cdot \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.11)$$

Hierbei beschreiben N_D bzw. N_A die Gesamtzahl an Defektzuständen, während N_D^+ und N_A^- für die jeweilige Anzahl der angeregten Defektzustände steht. Des Weiteren geben g_D und g_A den Entartungsgrad des Grundzustandes der Donatoren und Akzeptoren an. Durch die Beteiligung von Defekten an der elektronischen Struktur des Halbleiters ergibt sich eine Erweiterung der Ladungsneutralität. Diese muss nun sowohl die intrinsisch als auch die extrinsisch erzeugten Ladungsträger berücksichtigen, was über folgende Beziehung ausgedrückt werden kann:

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (2.12)$$

Bei Betrachtung eines n-dotierten Halbleiters können dabei in guter Näherung N_A^- und p vernachlässigt werden. Unter erneuter Anwendung der Boltzmann-Näherung für nicht-entartete Halbleiter kann die Position des Fermi-Niveaus wie folgt beschrieben werden

(eine analoge Beschreibung kann für p-dotierte Halbleiter durchgeführt werden) [21]:

$$E_F = E_D + k_B T \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(1 + 4 \frac{N_D}{2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}} \cdot \exp \left(\frac{E_{LBM} - E_D}{k_B T} \right) \right)^{1/2} - 1 \right] \right\} \quad (2.13)$$

2.1.2 Bandverbiegung

In der Dünnschicht-Technologie besitzen die Grenzflächen einen relativ hohen Anteil am Gesamtvolumen des verwendeten Materials. Dadurch können diese maßgeblich zu den Eigenschaften der Bauteile beitragen. Gerade im Falle von Solarzellen spielen Grenzflächen eine wichtige Rolle im Bezug auf den Stromtransport zwischen unterschiedlichen Materialien. Hierbei sind sowohl Halbleiter-Metall- als auch Halbleiter-Heterokontakte von Bedeutung. Da die Bestimmung von Grenzflächeneigenschaften sowie Bandanpassungen eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielen, soll im Folgenden auf die Grundlagen der Kontaktbildung von Halbleitern eingegangen werden. Zu diesem Thema sei auf die Referenzen [21, 27, 28] verwiesen.

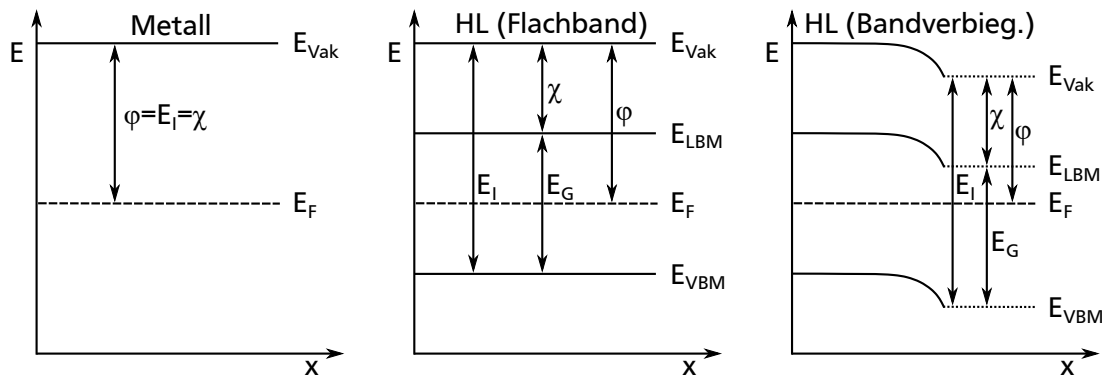


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Oberflächenpotentiale eines Metalls (links), eines Halbleiters im Flachbandfall (Mitte) sowie eines Halbleiters mit Bandverbiegung (rechts). Hierbei steht E_I für das Ionisationspotential, χ für die Elektronenaffinität und φ für die Austrittsarbeit. Des Weiteren ist die Bandlücke E_G angegeben. Die Energien von Valenzband-Maximum (E_{VBM}), Leitungsband-Minimum (E_{LBM}) sowie des Vakuumniveaus (E_{Vak}) sind ebenfalls gezeigt.

Zunächst soll auf die Oberflächenpotentiale eingegangen werden. Diese beschreiben den elektronischen Zustand der Oberfläche eines Materials und sind sowohl von der Material-Klasse als auch vom Verhalten der Energiebänder abhängig, was in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Zu den Oberflächenpotentialen zählen die Austrittsarbeit φ ,

das Ionisationspotential E_I sowie die Elektronenaffinität χ . Wie auf der linken Seite in Abbildung 2.4 gezeigt ist, genügt im Falle eines Metalls die Austrittsarbeit zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche. Da hier keine Bandlücke E_G vorhanden ist, liefern Ionisationspotential und Elektronenaffinität keine weiteren Informationen.

Für einen Halbleiter bietet sich hingegen eine andere Situation. Dies ist in der Mitte von Abbildung 2.4 für einen flachen Verlauf der Bänder gezeigt. Zunächst ergibt sich auch hier die Austrittsarbeit aus der Differenz zwischen Vakuumniveau und Fermi-Niveau und beschreibt damit die mittlere Energie, die nötig ist, damit ein Elektron die Oberfläche eines Festkörper verlassen kann. Des Weiteren wird der Gesamtenergiebetrag, der mindestens benötigt wird, um ein Elektron aus dem Material zu entfernen, als Ionisationspotential bezeichnet und stellt somit die Differenz zwischen Vakuumniveau und dem höchsten besetzten Zustand (dem Valenzband-Maximum E_{VBM}) dar. Als weiteres Oberflächenpotential kann die sogenannte Elektronenaffinität definiert werden. Diese kann als Energie angesehen werden, die frei wird, wenn ein Elektron vom Material aufgenommen wird. Daher stellt sich diese als Differenz zwischen Vakuumniveau und dem niedrigsten freien Zustand (dem Leitungsband-Minimum E_{LBM}) dar.

An Ober- und Grenzflächen kann es in einem Halbleiter zu einer räumlich inhomogenen Verteilung der Ladungsträger kommen, was wiederum zu einer Verbiegung der Bänder relativ zum Fermi-Niveau führen kann. Eine solche Situation ist auf der rechten Seite von Abbildung 2.4 dargestellt, wobei hier die Ursache der Bandverbiegung zunächst nicht näher definiert werden soll. Vielmehr soll hier deren Einfluss auf die Oberflächenpotentiale verdeutlicht werden. So ergibt sich eine Verringerung der Austrittsarbeit durch die Verbiegung des Vakuumniveaus hin zu geringeren Energien.

Bevor auf die praktischen Beispiele eines Halbleiter-Metall- oder Halbleiter-Hetero-Kontakts eingegangen wird, soll zunächst eine theoretische Beschreibung der Bandverbiegung erfolgen. Bei Kontakt zweier Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit (unter Annahme eines gemeinsamen Vakuumniveaus) werden solange Ladungsträger über die Grenzfläche transportiert, bis sich die Fermi-Niveaus beider Materialien angeglichen haben und sich somit ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. In einem Halbleiter führt dieser Elektronentransfer zu einer Verarmungs- bzw. Anreicherungsrandschicht, wodurch sich eine inhomogene Ladungsverteilung ergibt. Dies wiederum führt zu einem Gradienten des Potentials $\phi(x)$, was durch die Poisson-Gleichung beschrieben werden kann:

$$\Delta\phi(x) = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2.14)$$

Hierbei steht Δ für den Laplace-Operator und $\rho(x)$ für die Ladungsdichte, während ϵ_r bzw. ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters bzw. des Vakuums beschreiben. Zur Lösung dieser Gleichung wird häufig die sogenannte *depletion approximation*, zu deutsch Verarmungs-Näherung, durchgeführt. Hierbei wird angenommen, dass alle Donatoren N_D bei einem Ort $x \geq 0$ ionisiert vorliegen. Dadurch ergibt sich, dass die Ladungsdichte als örtlich konstant angesehen und als $\rho(x) = q \cdot N_D$ beschrieben werden kann. Dies wiederum führt, bei Lösung der Poisson-Gleichung, zu einem parabolischen Verlauf der Bandkanten, wie er auf der rechten Seite in Abbildung 2.4 gezeigt ist. Die Diffusionsspannung V_D stellt den Maximalwert der Bandverbiegung dar und kann über folgende Beziehung berechnet werden [21]:

$$V_D = -\frac{q \cdot N_D \cdot W^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.15)$$

Dabei steht W für die Breite der Raumladungszone (RLZ), die durch die Ladung der örtlich gebundenen und ionisierten Defektzustände entsteht. Anhand von Gleichung 2.15 ist ebenfalls ersichtlich, dass die Breite der RLZ von der Dotierung des Halbleiters abhängig ist. So führt eine stärkere Dotierung zu einer Verringerung der RLZ und umgekehrt. Typischerweise besitzen Raumladungszonen eine Breite von einigen Nanometern bis hin zu einigen 100 Nanometern.

Da auch hier die Bedingung der Ladungsneutralität erfüllt sein muss, müssen beim Entstehen einer Raumladungszone die entsprechenden Gegenladungen auf der anderen Seite der Grenzfläche vorhanden sein. Die Ausdehnung des Bereichs in dem sich diese Gegenladungen anlagern, hängt von der Ladungsträgerkonzentration des Materials ab und beträgt beispielsweise im Falle von Metallen nur wenige Monolagen. Wird eine Bandverbiegung an der Oberfläche eines Materials erzeugt, kommt es demnach zur Bildung von Oberflächenladungen.

2.1.3 Halbleiter-Metall-Kontakt

Treten zwei Materialien in elektronischen Kontakt miteinander, so kommt es zu einer Anpassung deren Energiebänder. Im thermodynamischen Gleichgewicht kann es in einem elektronisch leitend verbundenem System nur ein Fermi-Niveau geben. Daher kann die Differenz im Fermi-Niveau der beiden Materialien relativ zum Vakuumniveau als Triebkraft für die Bandanpassung angesehen werden. Dies ist in Abbildung 2.5 schematisch für den Kontakt zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall dargestellt.

Auf der linken Seite ist die Situation vor der Kontaktbildung gezeigt. Die Bänder von

Halbleiter und Metall wurden dabei im Bezug zu einem gemeinsamen Vakuumniveau aufgetragen. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche Lage der Fermi-Niveaus für die beiden Materialien, deren Differenz als eV_D bezeichnet ist. Diese kann als Triebkraft für einen Elektronentransfer vom n-Halbleiter hin zum Metall angesehen werden, sobald beide Materialien elektrisch leitend miteinander verbunden werden.

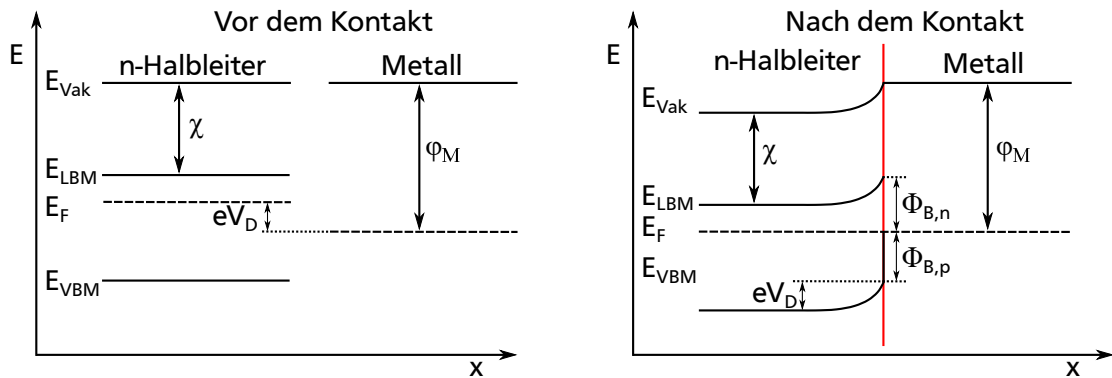


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Kontaktbildung zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall. Hierzu ist die Situation vor dem Kontakt (links) sowie nach dem Kontakt (rechts) gezeigt. Dabei steht eV_D für die Bandverbiegung und Φ_n bzw. Φ_p stehen für die Barrieren für Elektronen bzw. Löcher, die nach der Bandanpassung an der Grenzfläche entstehen.

Die resultierende Bandanpassung nach dem Kontakt ist auf der rechten Seite von Abbildung 2.5 zu sehen. Hervorgerufen durch den Elektronentransfer entsteht eine Verarmungsrandschicht im n-Halbleiter, wodurch sich der Abstand zwischen Leitungsband und Fermi-Niveau vergrößert. Das Material wird an der Grenzfläche sozusagen weniger stark n-dotiert. Da das Fermi-Niveau üblicherweise als konstant angesehen wird, muss es zu einer Verbiegung der Bänder hin zu höheren Energien kommen.

Infolge der Bandanpassung können sich Barrieren bilden, die von Elektronen bzw. Löchern bei einem Transfer über die Grenzfläche überwunden werden müssen. Diese sind in Abbildung 2.5 als Φ_n bzw. Φ_p bezeichnet. Je nach Vorhandensein dieser Barrieren wird zwischen einem ohmschen Kontakt und einem Schottky-Kontakt unterschieden. So ist in Abbildung 2.5 beispielsweise ein Schottky-Kontakt gezeigt. Bei einem Verschwinden der Barriere für Elektronen Φ_n würde hingegen ein ohmscher Kontakt zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall vorliegen.

2.1.4 Halbleiter-Hetero-Kontakt

Im folgenden Abschnitt soll die Kontaktbildung zwischen zwei halbleitenden Materialien beschrieben werden. Dies wird auch als Halbleiter-Hetero-Kontakt bezeichnet. Die

Ausgangssituation ist hierbei etwas komplexer als beim Halbleiter-Metall-Kontakt, da es in beiden beteiligten Materialien zu einer Verarmungs- bzw. Anreicherungsrandschicht kommen kann, wodurch Bandverbiegungen entstehen können.

Auf der linken Seite in Abbildung 2.6 sind die Lagen der Energiebänder relativ zum Fermi-Niveau für einen p-Halbleiter sowie einen n-Halbleiter vor dem Kontakt dargestellt. Des Weiteren sind die Elektronenaffinitäten χ_1 und χ_2 der Materialien sowie die Versätze der Valenzband-Maxima Δ_{VBM} und Leitungsband-Minima Δ_{LBM} angegeben. Die Lagen der Bänder sind so dargestellt, dass die beiden Halbleiter ein gemeinsames Vakuumniveau besitzen.

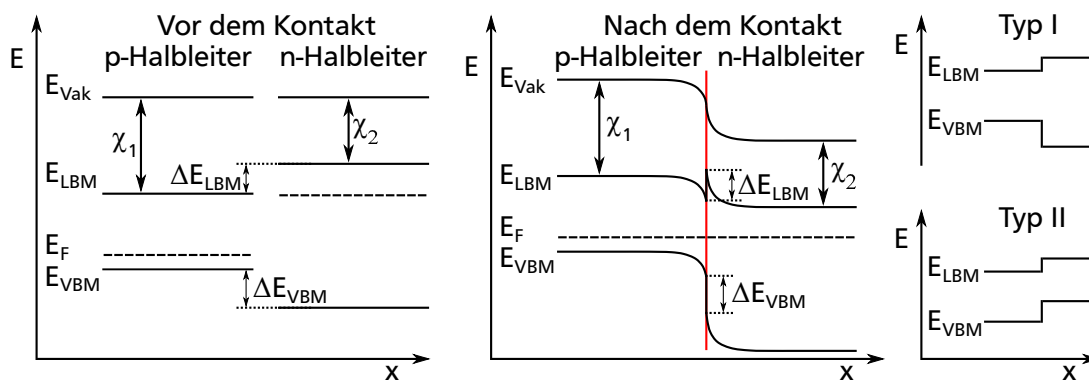


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Kontaktbildung zwischen einem p-Halbleiter und einem n-Halbleiter. Hierzu ist die Situation vor dem Kontakt (links) sowie nach dem Kontakt (Mitte) gezeigt. Des Weiteren befindet sich auf der rechten Seite eine Skizze zweier möglicher Arten der Bandanpassung.

Beim elektronischen Kontakt zweier Halbleiter kommt es ebenfalls zu einer Angleichung der Fermi-Niveaus, wie in der Mitte von Abbildung 2.6 gezeigt ist. Im dargestellten Fall fließen hierbei Elektronen vom n-Halbleiter in den p-Halbleiter. Infolgedessen entsteht eine Raumladungszone an der Grenzfläche, die entsprechend des Elektronenflusses eine Bandverbiegung in beiden Materialien hervorruft.

Wie zu sehen wirkt sich diese Bandverbiegung auch auf die Lage des Vakuumniveaus im Kontaktbereich der Halbleiter aus. Im dargestellten Fall gehen die Vakuumniveaus bei der Materialien an der Grenzfläche direkt ineinander über. In der Realität wird jedoch häufig ein Versatz im Vakuumniveau beobachtet (vergleiche Abschnitt 7.1.3 und 8.2). Dieser kann auf einen Dipol zurückgeführt werden, der durch Grenzflächendefekte hervorgerufen wird [29].

Je nachdem, wie Valenz- und Leitungsband der beiden Halbleiter relativ zueinander energetisch positioniert sind, wird zwischen einer Typ I- und Typ II-Bandanpassung unterschieden. Die beiden Möglichkeiten sind auf der rechten Seite von Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Im Falle eines Typ I-Kontaktes liegt das Leitungsband-Minimum

des ersten Halbleiters niedriger und das Valenzband-Maximum höher als beim zweiten Halbleiter. Dies wird auch als *straddling gap* bezeichnet.

Bei einer Typ II-Bandanpassung liegen sowohl Leitungsband-Minimum als auch Valenzband-Maximum energetisch unterhalb der jeweiligen Bänder des zweiten Halbleiters, was auch als *staggered gap* bezeichnet wird.

2.1.5 Modelle zur Bandanpassung

Die Kenntnis über die Bandanpassungen verschiedener Materialien spielt bei der Entwicklung von Halbleiter-Bauelementen eine wichtige Rolle. Da es jedoch mit einem enormen Aufwand verbunden ist, eine Vielzahl von Bandanpassungen experimentell zu bestimmen, wurden theoretische Konzepte zu deren Vorhersage entwickelt. Im Folgenden sollen die am weitesten verbreiteten Modelle vorgestellt werden.

Ein Modell zur Beschreibung eines Halbleiter-Metall-Kontaktes wurde von Walter Schottky entwickelt [30]. Das sogenannte Schottky-Modell zielt vor allem auf die Erklärung bzw. Vorhersage der Barrierenbildung an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Metall ab. Eine solche Barriere wird demnach auch als Schottky-Barriere bezeichnet. Hierzu ist auf der linken Seite von Abbildung 2.7 die Bandanpassung zwischen einem p-Halbleiter und einem Metall mit den entsprechenden Oberflächenpotentialen gezeigt.

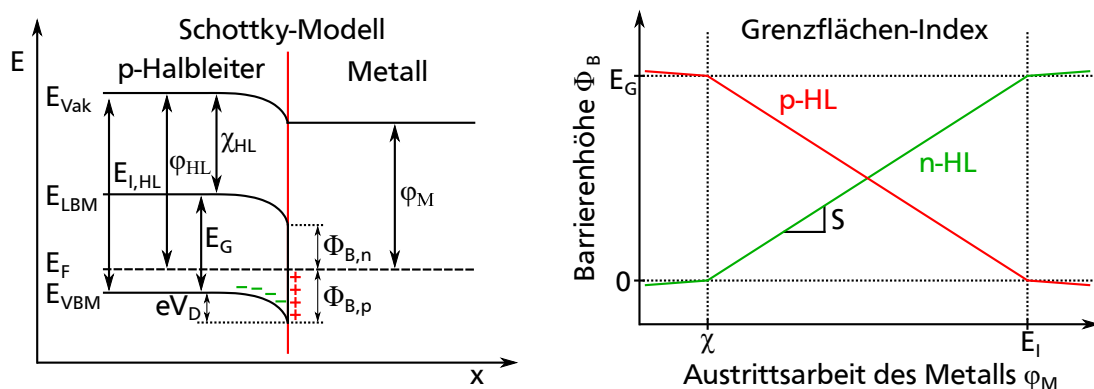


Abbildung 2.7: Auf der linken Seite befindet sich eine Darstellung des Schottky-Modells auf Grundlage eines Kontaktes zwischen einem p-Halbleiter und einem Metall. Rechts ist die Abhängigkeit zwischen der Barrierenhöhe und der Austrittsarbeit des Metalls bei Kontakt zu einem n- bzw. p-Halbleiter gezeigt. Die Steigung wird dabei als Grenzflächenindex S bezeichnet.

Bei der Kontaktbildung eines p-Halbleiters mit einem Metall geringerer Austrittsarbeit kommt es zu einem Elektronentransfer hin zum p-Halbleiter. Dies führt zur Bildung

einer Raumladungszone und somit zu einer Bandverbiegung im Halbleiter. Die entsprechenden Gegenladungen sitzen aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration des Metalls direkt an der Grenzfläche. Unter Berücksichtigung der Bandverbiegung ergeben sich auch hier Barrieren für Elektronen Φ_n bzw. für Löcher Φ_p . Unter Kenntnis der Oberflächenpotentiale beider Materialien lassen sich die Barrierenhöhen wie folgt berechnen:

$$\Phi_n = \varphi_M - \chi_{HL} = \chi_M - \chi_{HL} \quad (2.16)$$

$$\Phi_p = E_{I,HL} - \varphi_M = E_{I,HL} - E_{I,M} \quad (2.17)$$

Auf der rechten Seite von Abbildung 2.7 ist die Abhängigkeit zwischen der Barrierenhöhe und der Austrittsarbeit des Metalls bei Kontakt zu einem n- oder p-Halbleiter gezeigt. Hierbei ergibt sich der sogenannte Grenzflächenindex S aus der Steigung des jeweiligen Graphen. Bei Gültigkeit des Schottky-Modells nimmt dieser den Wert $+1$ bzw. -1 an. Analog zum Schottky-Modell lassen sich die Versätze im Leitungsband bzw. Valenzband für die Kontaktbildung zwischen zwei Halbleitern nach dem sogenannten Anderson-Modell berechnen [31]. Dies geschieht ebenfalls durch die Bildung der Differenzen von Elektronenaffinität bzw. Ionisationspotential:

$$\Delta E_{LBM} = \chi_1 - \chi_2 \quad (2.18)$$

$$\Delta E_{VBM} = E_{I,1} - E_{I,2} \quad (2.19)$$

Durch Addition der beiden Versätze ergibt sich dabei die Differenz zwischen den Bandlücken beider Halbleiter. Es soll jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass die theoretischen Barrierenhöhen und Bandkantenversätze, bestimmt durch die beiden vorgestellten Modelle, häufig deutlich von experimentell bestimmten Werten abweichen [32]. So können beispielsweise Oberflächenpotentiale der Materialien deutlich von Grenzflächendipolen beeinflusst werden [33]. Die Modelle nehmen jedoch konstante Werte für Elektronenaffinität und Ionisationspotential an. Des Weiteren wird auch der Einfluss von Grenzflächenreaktionen vernachlässigt, wodurch sich die beiden Modelle in der Praxis nur zu einer groben Abschätzung der Bandanpassung eignen. Auf eine weitere Ursache für Abweichungen zwischen den Modellen und der experimentellen Realität soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

2.1.6 Fermi-Level-Pinning

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die durch das Schottky-Modell vorhergesagten Barrierenhöhen häufig nicht mit experimentell bestimmten Werten übereinstimmen. So wird für viele Halbleiter die Ausbildung einer Barriere beobachtet, deren Höhe eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metall-Kontaktes besitzt, als es der Theorie entsprechen würde [34]. Das zugrundeliegende Phänomen wird als Fermi-Level-Pinning bezeichnet [33, 35, 36]. Dabei kann das Fermi-Niveau nur sehr eingeschränkt innerhalb der Bandlücke des Halbleiters verschoben werden, wodurch ebenfalls die Ausbildung einer Bandverbiegung in Grenzflächennähe beeinträchtigt wird. Infolgedessen kann auch die variierende Austrittsarbeit von Metall-Kontakten keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf die Barrierenhöhe an der Grenzfläche ausüben. Daraus ergibt sich eine deutliche Abweichung des Grenzflächenindex von 1 bzw. -1 [37].

Die Stärke des Fermi-Level-Pinnings ist dabei sehr materialspezifisch und hängt beispielsweise vom Bindungscharakter des Halbleiters ab. So zeigen Halbleiter mit ionisch gebundenen Atomen ein schwächeres Pinning des Fermi-Niveaus als Materialien mit kovalenten Bindungen [37].

Das erste Modell zur Erklärung des Fermi-Level-Pinnings wurde von Bardeen entwickelt und bezieht nicht abgesättigte Bindungen an der Oberfläche in die Betrachtung der Kontaktbildung mit ein [38]. Diese sogenannten *dangling bonds* erzeugen Zustände innerhalb der Bandlücke des Halbleiters, welche eine Energieverteilung besitzen. Es ergibt sich ein sogenanntes Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} , dessen Lage von der Bandstruktur der Halbleiteroberfläche abhängt. Diesen Oberflächenzustände werden solange Ladungsträger hinzugefügt oder entzogen, bis sich das Fermi-Niveau im Volumen des Halbleiters dem Fermi-Niveau der Oberfläche angeglichen hat. Je nach relativer Lage des resultierenden Fermi-Niveaus zum Ladungsneutralitätsniveau kommt es zur Bildung einer geladenen Oberfläche.

Befindet sich das Fermi-Niveau des Materials bei der selben energetischen Lage wie das Ladungsneutralitätsniveau, so sind die Oberflächenzustände ungeladen, wodurch eine neutrale Oberfläche vorliegt. Ist dies nicht der Fall, so kommt es zu einem Ladungstransfer zwischen dem Material selbst und seiner Oberfläche, was mit einer Ladung der Oberflächenzustände verbunden ist. Dies führt zu einer Raumladungszone in Oberflächennähe.

Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben kann die Kontaktbildung mit einem Metall ebenfalls die Entstehung einer Raumladungszone und damit auch die Entstehung einer Bandverbiegung hervorrufen. Für die Stärke des Fermi-Level-Pinnings ist nun entscheidend, in

welchem Verhältnis der Ladungstransfer zur Angleichung an das Ladungsneutralitätsniveau zum Ladungstransfer zur Angleichung an das Fermi-Niveau des Metalls steht. Je höher dabei der Anteil der Oberflächenzustände ist, desto stärker ist auch das Fermi-Niveau-Pinning. Für eine Zustandsdichte von 10^{13} bis 10^{15} cm^{-2} kann dabei ein vollständiges Fermi-Level-Pinning beobachtet werden, was einem Grenzflächenindex von 0 entspricht. Dies wird auch als Bardeen-Limit bezeichnet.

Das Modell von Bardeen wurde von Cowley und Sze für beliebige Grenzflächenzustände unabhängig von deren Entstehung erweitert [39]. So werden z. B. auch sogenannte *metal induced gap states* mit einbezogen. Hierbei handelt es sich um Zustände, die durch eine exponentiell abfallende Wellenfunktion der Metall-Elektronen in der Bandlücke des Halbleiters induziert werden [29, 40, 41]. Des Weiteren wird dabei auch die Dotierkonzentration des Halbleiters berücksichtigt.

Das Modell von Cowley und Sze basiert auf der Annahme, dass sich am Halbleiter-Metall-Kontakt eine dielektrische Schicht ausbildet, die für eine Trennung der Halbleiter-Grenzflächenzustände von den Metall-Oberflächenzuständen sorgt. Darauf basierend können die Höhen von Barrieren berechnet werden, die bei der Kontaktbildung zwischen Halbleiter und Metall entstehen [39].

2.1.7 Transport von Ladungsträgern über Grenzflächen

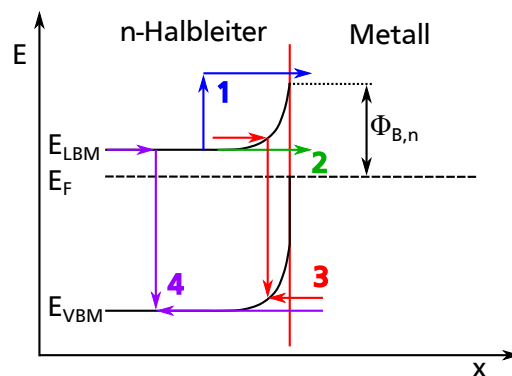


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung verschiedener Mechanismen zum Transport von Ladungsträgern anhand der Grenzfläche zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall.

Zur Funktionalität einer Solarzelle ist es entscheidend, dass Ladungsträger durch das Bauteil und somit auch über Grenzflächen transportiert werden können. Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben können an Grenzflächen Energiebarrieren entstehen, die einen solchen Ladungsträgertransfer beeinflussen können. Daher sollen vier Mechanismen vorgestellt werden, die den Ladungstransport zwischen Materialien gewährleisten können. Diese sind in Abbildung 2.8 schematisch für eine Grenzfläche

zwischen einem n-Halbleiter und einem Metall dargestellt und werden im Folgenden näher beschrieben:

1. Thermionische Emission:

Bei Temperaturen größer als 0 K unterliegt die thermische Energie der Elektronen einer Boltzmann-Verteilung. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass ein gewisser Anteil der Ladungsträger genügend Energie besitzt, um die Barriere zu überwinden. Aus demselben Grund befinden sich in einem Halbleiter bei erhöhten Temperaturen auch immer einige Elektronen im Leitungsband, was zu einer „Aufweichung“ der Fermi-Verteilung führt.

Ausgehend vom Metall kann die Barriere für Elektronen in Richtung des Halbleiters als Konstant angesehen werden. In der entgegengesetzten Richtung kann die Barrierenhöhe jedoch durch eine in Durchlassrichtung angelegten Spannung verringert werden. Dies ist die Ursache für das gleichrichtende Verhalten eines Halbleiter-Metall-Kontaktes (vergleiche Gleichung 4.19).

2. Tunneln:

Aus der Quantenmechanik ergibt sich, dass die Wellenfunktion eines Elektrons auch innerhalb der Energiebarriere in der Nähe einer Grenzfläche eine Amplitude besitzen kann, die dort jedoch exponentiell abfällt. Verfügt die Barriere über eine nicht zu hohe Breite, besteht die Möglichkeit, dass Elektronen die Barriere durchqueren können, was auch als Tunneln bezeichnet wird. Dieser Mechanismus spielt vor allem bei hoch dotierten Halbleitern eine Rolle, da die Breite der Raumladungszone durch eine höhere Ladungsträgerkonzentration verringert wird. In der Praxis werden daher häufig hochdotierte Randschichten verwendet, um einen ausreichenden Ladungsträgertransfer in das benachbarte Material zu gewährleisten [42, 43]. Des Weiteren kann auch eine Kombination von Mechanismus 1 und 2 auftreten. Dabei können thermisch angeregte Elektronen die Barriere bei Energien oberhalb des Leitungsband-Minimum über einen Tunnelprozess durchqueren. Aufgrund der parabolischen Form der Bänder besitzt die Barriere hier eine geringere Breite, wodurch das Tunneln erleichtert wird.

3. Rekombination in der Raumladungszone:

Defekt-Zustände können zu einer Rekombination von Ladungsträgern beitragen. Dabei sind vor allem diejenigen Zustände zu nennen, die sich energetisch in der Mitte der Bandlücke befinden (vergleiche Abschnitt 2.2.4). Zusätzlich zu einem Elektron wird bei der Rekombination ein Loch benötigt. Diese Spezies stellt in einem n-Halbleiter einen Minoritätsladungsträger dar (vergleiche Mechanismus 4)

und kann vom Metall in den Halbleiter injiziert werden. Wird anschließend sowohl ein Elektron als auch ein Loch von einem Defektzustand eingefangen, kommt es zu einer Rekombination. Dieser Prozess wurde von Shockley und Read [44] sowie Hall [45] beschrieben.

4. Injektion von Minoritätsladungsträgern:

Als Minoritätsladungsträger werden diejenigen Ladungsträger bezeichnet, die in einem Halbleiter in der Unterzahl vorliegen. Für einen n-Halbleiter werden diese von Löchern dargestellt. Analog sind im Falle eines p-Halbleiters Elektronen die Minoritätsladungsträger. Werden diese von einem benachbarten Material in den Halbleiter injiziert, besitzen sie eine gewisse Lebensdauer und werden anschließend mit den Majoritätsladungsträgern rekombinieren.

Die Minoritätsladungsträger-Injektion spielt vor allem im Falle eines p-n-Kontaktes eine wesentliche Rolle. Zur Beschreibung der Diodenkennlinie ist hier die wechselseitige Injektion ein grundlegender Prozess.

2.2 Grundlagen der Photovoltaik

Im bisherigen Verlauf des Kapitels wurden die physikalischen Grundlagen von Halbleitern und Halbleitergrenzflächen beschrieben. Da im Rahmen dieser Arbeit oxidische Materialien hinsichtlich eines photovoltaischen Effekts untersucht wurden, soll im Folgenden auf die Grundlagen der Photovoltaik bzw. auf die Funktionsweise von Solarzellen eingegangen werden.

Hierbei werden zunächst die Anforderungen beschrieben, die ein Material erfüllen muss, um als Absorber in einer Solarzelle zu fungieren. Des Weiteren wird der p-n-Kontakt sowie eine n-i-p-Solarzelle vorgestellt. Abschließend sollen einige Verlustmechanismen von Solarzellen betrachtet werden.

2.2.1 Anforderungen an ein Absorbermaterial

In einer Solarzelle besteht die Aufgabe des Absorbers im ersten Schritt darin, die Energie von Photonen aufzunehmen und diese in Form von elektrischer Energie als Elektron-Loch-Paare zu speichern, um anschließend in einem zweiten Schritt Elektronen und Löcher räumlich voneinander zu trennen. Sofern bei Beleuchtung mit Sonnenlicht hierzu nur ein Material verwendet wird, sollte dieses eine Bandlücke im Bereich von 1,1 bis 1,5 eV besitzen, um einen möglichst hohen Anteil des Spektrums absorbieren zu können [46].

Des Weiteren spielt die Art des elektronischen Übergangs eine wichtige Rolle. Hierbei besitzen direkte Bandlücken einen höheren Absorptionskoeffizienten, weshalb die Dicke eines entsprechenden Halbleitermaterials geringer gehalten werden kann. Dies ist auch notwendig, um zu gewährleisten, dass die Ladungsträger die Kontakte der Solarzelle erreichen, da die Rekombinationswahrscheinlichkeit ebenfalls höher ist als im Falle einer indirekten Bandlücke. Bei Materialien mit indirekter Bandlücke müssen hingegen höhere Schichtdicken verwendet werden, um ausreichend Licht zu absorbieren. Damit die prinzipiell höhere Lebensdauer der angeregten Ladungsträger genutzt werden kann, sollte der Halbleiter jedoch über eine möglichst geringe Defektdichte verfügen.

Im Allgemeinen können Solarzellen daher sowohl unter Verwendung von Halbleitern mit direkter als auch mit indirekter Bandlücke realisiert werden. Es muss lediglich beachtet werden, dass die Lebensdauer und somit die mittlere freie Weglänge der angeregten Ladungsträger hoch genug ist, damit diese zum Front- bzw. Rückkontakt gelangen können, um dort aus dem Bauteil ausgekoppelt zu werden. In der Praxis stellen CdTe-Dünnschicht-Solarzellen [19, 47] bzw. einkristalline Si-Solarzellen [48] jeweils ein gutes Beispiel für die beiden Bauteil-Varianten dar.

Um für eine Trennung der Elektron-Loch-Paare zu sorgen, muss die Bandstruktur des Bauteils ein Potentialgefälle aufweisen. Dies kann z. B. über einen p-n-Kontakt im Absorber selbst oder über die Wahl von geeigneten Kontaktmaterialien gewährleistet werden. Zum anschließenden Transport der Ladungsträger muss der Absorber über eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit verfügen. Diese sollte vorzugsweise von einer hohen Mobilität getragen werden, da eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte ebenfalls mit einer Erhöhung der Rekombinationsrate verbunden ist [44, 45].

Des Weiteren spielen die Bandanpassungen zu den benachbarten Materialien eine wichtige Rolle im Bezug auf die Wahl eines geeigneten Absorbers. Hierzu kann es nötig sein, dass das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke des Absorbermaterials verschiebbar ist. Ein ausgeprägtes Fermi-Level-Pinning hervorgerufen durch Grenzflächendefekte sollte daher ebenfalls vermieden werden.

Kann das Material alle optischen, elektrischen sowie elektronischen Anforderungen erfüllen, so können auch Eigenschaften wie Toxizität und Herstellungskosten mit einbezogen werden, um einen idealen Absorber für Solarzellen zu finden.

2.2.2 Der p-n-Kontakt

Grundlegend handelt es sich bei einer Solarzelle um eine Diode, die in der Lage ist, Licht-Energie zu absorbieren und in elektrische Energie zu überführen. Dieser Prozess kann anhand eines gleichrichtenden p-n-Homokontaktes anschaulich erklärt werden. Das zugehörige Banddiagramm ist auf der linken Seite von Abbildung 2.9 für ein unbe-

leuchtetes Bauteil dargestellt.

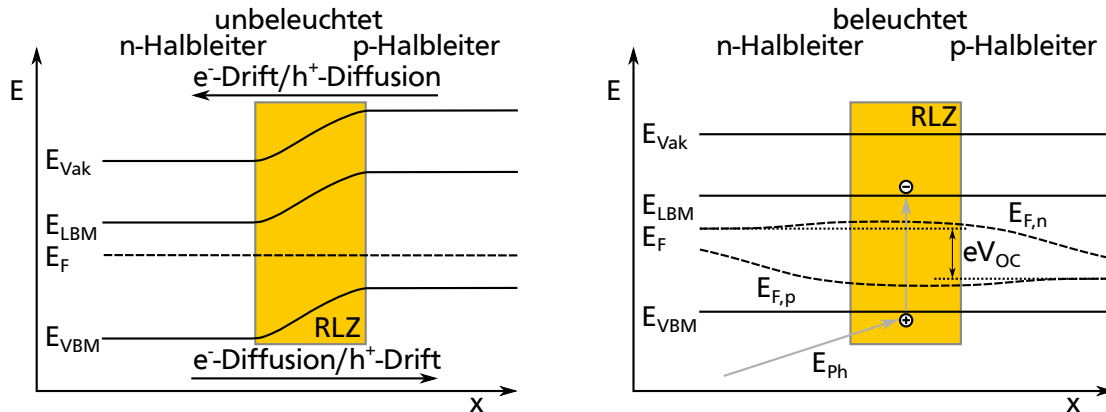


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines p-n-Halbleiterkontakts. Auf der linken Seite ist die Bandanpassung für den unbeleuchteten Zustand zu sehen. Dabei sind Drift- und Diffusionsrichtung von Elektronen bzw. Löchern angeben. Auf der rechten Seite ist die Energieband-Situation unter Beleuchtung und offenen Klemmbedingungen dargestellt. Hierbei steht $E_{\text{F,n}}$ bzw. $E_{\text{F,p}}$ für das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen bzw. Löcher.

Die Anpassung der Fermi-Niveaus von n- und p-Halbleitern ist aufgrund des Konzentrationsgradienten mit einem Elektronen-Diffusionsstrom von der n- zur p-Seite verbunden. Die dadurch ionisierten Atomrümpfe erzeugen ein elektrisches Feld (Raumladungszone), welches wiederum einen Driftstrom hervorruft, der dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. Dadurch stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, in dem effektiv kein Strom mehr fließt. Aufgrund des eingebauten Potentials des p-n-Übergangs (engl. *built-in potential*) ergibt sich die Ausbildung einer Bandverbiegung im Bereich der Raumladungszone.

Durch Beleuchtung des p-n-Kontakts mit elektromagnetischer Strahlung, deren Energie größer ist als die der Bandlücke, können Photonen vom Halbleiter absorbiert werden. Dies geschieht unter Anregung eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband, womit ebenfalls die Entstehung eines Lochs im Valenzband verbunden ist. Ein solcher Prozess ist auf der rechten Seite von Abbildung 2.9 dargestellt. Werden die Ladungsträger im Bereich der Raumladungszone generiert, so können sie vom elektrischen Feld des p-n-Kontakts räumlich getrennt und am Front- bzw. Rückkontakt aus dem Bauteil ausgekoppelt werden.

Werden, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, die Ladungsträger hingegen nicht abgeführt, baut sich ein elektrisches Feld auf, das dem eingebauten Potential entgegenwirkt und somit die Bandverbiegung neutralisiert. Dies wird als offene Klemmbedingung bezeichnet. Hieraus ergibt sich folglich die sogenannte offene Klemmspannung U_{OC} , welche die maximale Spannung darstellt, die vom Bauteil erzeugt werden kann und sich aus der

Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus von Elektronen $E_{F,n}$ und Löchern $E_{F,p}$ bestimmt lässt. Diese nach Ladungsträgerspezies getrennten Fermi-Niveaus können definiert werden, da sich eine beleuchtete Solarzelle nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

2.2.3 Die n-i-p-Struktur

Oxide besitzen bereits häufig eine intrinsische Dotierung, wie es auch bei vielen in dieser Arbeit verwendeten Materialien beobachtet wird. So sind z. B. CuO, Co₃O₄ und NiO nach der Deposition p-dotiert, während TiO₂, ITO und ZnO n-dotiert sind. Bei solchen Materialien besteht meist nicht die Möglichkeit, das Fermi-Niveau innerhalb der gesamten Bandlücke zu verschieben, wie es beispielsweise in Silizium der Fall ist. In den beschriebenen Oxiden kann eine Verschiebung des Fermi-Niveaus die Bildung von geladenen Defekten begünstigen, die wiederum selbst einen entgegengesetzten Einfluss auf das Fermi-Niveau besitzen. Dies wird als Selbstkompensation bezeichnet [49–51] und sorgt dafür, dass diese Oxide vorzugsweise n- oder p-dotiert vorliegen. Mit solchen Materialien ist es daher nicht möglich, einen p-n-Homokontakt zu realisieren, wie er im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde.

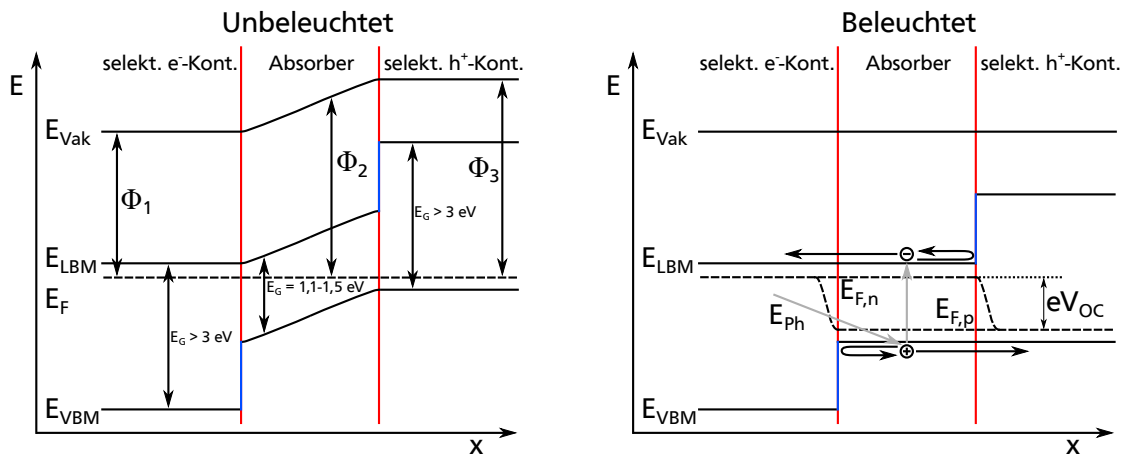


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer n-i-p-Struktur ohne Beleuchtung (links) sowie unter Beleuchtung (rechts). Hierbei ist ein intrinsisches Absorbermaterial von jeweils einem selektiven Kontaktmaterial für Elektronen bzw. Löcher umgeben. Dadurch bilden sich Energiebarrieren in Leitungs- und Valenzband aus, die in blau dargestellt sind.

Um dennoch photovoltaisch aktive Halbleiter-Bauteile herstellen zu können, werden Hetero-Kontakte verwendet. Hierbei spielt jedoch die Bandanpassung zwischen den einzelnen Materialien eine entscheidende Rolle für die Funktionalität der Solarzelle. In Abbildung 2.10 ist eine schematische Darstellung einer n-i-p-Struktur gezeigt, die

aus ebensolchen Hetero-Kontakten aufgebaut ist. Auf der linken Seite ist die Situation der Bänder ohne Beleuchtung dargestellt.

Um eine n-i-p-Struktur als Solarzelle verwenden zu können, ist zunächst entscheidend, dass das Absorbermaterial eine Bandlücke im Bereich von etwa 1,1 bis 1,5 eV besitzt, um Ladungsträger durch die Absorption von sichtbarem Licht erzeugen zu können. Im nächsten Schritt müssen diese Ladungsträger räumlich getrennt werden. Hierzu werden selektive Kontaktmaterialien für Elektronen (z. B. TiO_2) bzw. Löcher (z. B. NiO) verwendet, welche beim Kontakt zum Absorber Energiebarrieren im Valenzband-Maximum bzw. Leitungsband-Minimum ausbilden. Diese sind in Abbildung 2.10 in blau dargestellt. Zu diesem Zweck sollten die Kontaktmaterialien eine Bandlücke von mindestens 3 eV aufweisen.

Auf der rechten Seite von Abbildung 2.10 ist die Situation der Energiebänder unter Beleuchtung gezeigt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt für den p-n-Kontakt beschrieben, bilden sich auch hier Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher aus. Das Potentialgefälle sorgt in Kombination mit den Energiebarrieren für eine Ladungsträgertrennung. Unter offenen Klemmbedingungen geschieht dies solange, bis U_{OC} erreicht ist und somit das Potentialgefälle ausgeglichen wird.

Um die Ladungsträger aus der n-i-p-Struktur auszukoppeln, wird zusätzlich ein Front- sowie ein Rückkontakt benötigt, welche nicht in Abbildung 2.10 dargestellt sind. Dabei ist zu beachten, dass mindestens einer dieser Kontakte in einem geeigneten Wellenlängenbereich transparent sein muss, damit im Absorbermaterial Ladungsträger erzeugt werden können. In der Regel wird hierzu ein transparentes leitfähiges Oxid wie z. B. ITO (siehe Abschnitt 3.2) als Frontkontakt auf der n-dotierten Seite verwendet, während der Rückkontakt von einem Metall gebildet wird.

2.2.4 Verlustmechanismen

Zur Beschreibung der Verlustmechanismen in einer Solarzelle muss zunächst zwischen optischen und elektrischen Verlusten unterschieden werden. Optische Verluste können beispielsweise dadurch auftreten, dass Licht in Materialien absorbiert wird, die nicht zu einer Trennung der Ladungsträger fähig sind. Auf Seiten des Frontkontaktes wäre hier das Glassubstrat, das transparente leitfähige Oxid sowie unter Umständen auch das selektive Kontaktmaterial für Elektronen zu nennen. Daher sollten diese Materialien eine ausreichende Transparenz über einen möglichst großen Spektralbereich des Lichts besitzen. Auch die Reflexionen an Ober- und Grenzflächen können zu den optischen Verlusten beitragen.

Unter Vernachlässigung dieser optischen Verluste wurde von Shockley und Queisser ein theoretischer Wirkungsgrad für eine Solarzelle mit nur einem Absorbermaterial berech-

net [46]. Die Betrachtung basiert dabei auf der Grundlage, dass eine höhere Spannung erzeugt werden kann, wenn eine größere Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus vorliegt. Dies ist wiederum von der Größe der Bandlücke abhängig. Im Allgemeinen kann daher mit einer größeren Bandlücke eine höhere maximale Spannung erzeugt werden. Aufgrund der Energieverteilung des Sonnenspektrums wird jedoch der erzeugte Strom bei größeren Bandlücken geringer. Dadurch ergibt sich ein Optimum der Bandlückengröße zur Herstellung einer Solarzelle mit maximaler elektrischer Leistung und somit auch dem theoretisch höchsten Wirkungsgrad. Dies wird auch als Shockley-Queisser-Limit bezeichnet und wird unter Berücksichtigung des Sonnenspektrums für Bandlücken im Bereich von 1,1 bis 1,5 eV erreicht [46, 52].

Das Modell von Shockley und Queisser bezieht bereits den Energieverlust bei Absorption von Photonen mit einer Energie größer als die der Bandlücke mit ein. Die erzeugten Elektron-Loch-Paare relaxieren dabei zu den jeweiligen Bandkanten, wodurch sie Wärmeenergie durch Anregung von Phononen an das Kristallgitter abgeben. Weiterhin wird jedoch angenommen, dass jedes erzeugte Elektronen-Loch-Paar auch bis zu den Kontakten gelangt, um dort in Form eines elektrischen Stroms genutzt zu werden. In der Praxis existieren allerdings noch weitere Mechanismen, die zu elektronischen Verlusten führen können und im Folgenden beschrieben werden.

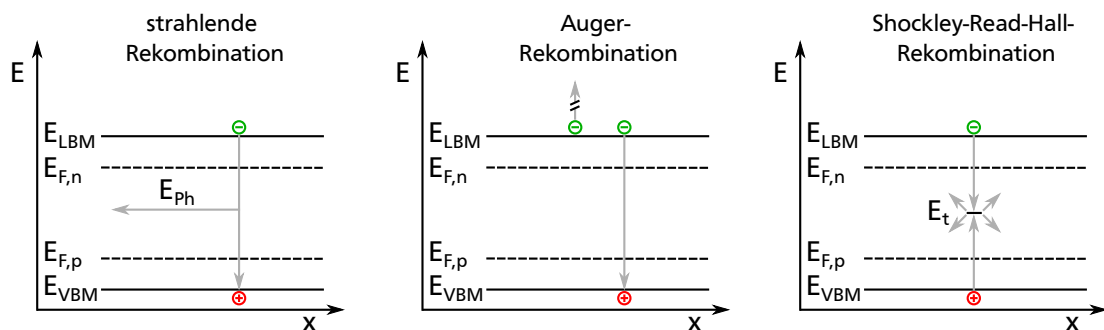


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung drei verschiedener Rekombinationsmechanismen von Elektron-Loch-Paaren. Auf der linken Seite ist die strahlende Rekombination unter Abgabe eines Photons gezeigt. In der Mitte ist die Auger-Rekombination dargestellt, an der ein weiteres Elektron beteiligt ist. Auf der rechten Seite ist die Shockley-Read-Hall-Rekombination gezeigt, die über einen Defektzustand in der Bandlücke abläuft.

Hierzu sind in Abbildung 2.11 drei verschiedene Prozesse schematisch dargestellt. Wie durch die Aufspaltung in Quasi-Fermi-Niveau angedeutet, befindet sich eine Solarzelle durch die Anregung von Ladungsträgern unter Beleuchtung nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Daher besitzen die Ladungsträger ein Bestreben zu rekombinieren. Geschieht dies direkt von Leitungsband zu Valenzband unter Emission eines Photons, so wird von einer strahlenden Rekombination gesprochen. Dies ist auf der lin-

ken Seite von Abbildung 2.11 dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Energieübertragung auf ein weiteres Elektron im Leitungsband, welches dadurch angeregt bzw. aus dem Material emittiert wird. Dieser Prozess wird als Auger-Rekombination bezeichnet und ist in der Mitte von Abbildung 2.11 zu sehen.

Neben den Rekombinationsmechanismen, bei denen ein Elektron direkt vom Leitungsband in das Valenzband übergeht, ist auch ein indirekter Prozess über Defektzustände möglich. Dies wird als Shockley-Read-Hall-Rekombination bezeichnet und ist auf der rechten Seite von Abbildung 2.11 dargestellt [44, 45]. Hierbei können beide Ladungsträgerspezies nacheinander von einem Defektzustand innerhalb der Bandlücke eingefangen werden und dort anschließend unter Abgabe von thermischer Energie E_t rekombinieren. Die Rekombinationsrate r_{SRH} ist dabei von der Ladungsträgerkonzentration von Elektronen n und Löchern p abhängig und lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$r_{\text{SRH}} = \frac{n \cdot p - n_i^2}{\tau_p(n + n_t) + \tau_n(p + p_t)} \quad (2.20)$$

Hierbei entspricht n_i^2 dem Produkt der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration, während τ_n bzw. τ_p für die Lebensdauer von Elektronen bzw. Löchern steht. Die Größen n_t und p_t beschreiben die Ladungsträgerkonzentrationen, mit denen die Defektzustände bei gegebener thermischer Energie besetzt sind.

Im Allgemeinen ist die Rekombinationsrate des Shockley-Read-Hall-Prozesses besonders hoch, wenn die Defektzustände in der Mitte der Bandlücke liegen. Des Weiteren steht auch eine große Anzahl an Überschussladungsträgern ($n \cdot p \gg n_i^2$) mit einer hohen Rekombinationsrate in Verbindung. Da gerade an Halbleiter-Heterokontakten, wie sie auch im Falle von n-i-p-Strukturen auftreten, aufgrund von Gitterfehlanspassungen Defekte in der Bandlücke entstehen können, ist die Shockley-Read-Hall-Rekombination in der Praxis eine ernstzunehmende Ursache für elektronische Verluste in Solarzellen.

Neben den vorgestellten Rekombinationsmechanismen können auch nicht optimale Bandanpassungen zwischen den verschiedenen Materialien zu elektronischen Verlusten innerhalb einer Solarzelle führen. Dies wird in Abbildung 2.12 anhand zweier unterschiedlicher Situationen verdeutlicht, die an einem Halbleiter-Heterokontakt entstehen können. Auf der linken Seite liegen dabei, auch unter Berücksichtigung der Bandverbiegung, sowohl Valenzband-Maximum als auch Leitungsband-Minimum des einen Halbleiters energetisch tiefer als die entsprechenden Bandkanten des zweiten Halbleiters. Daraus ergibt sich jeweils ein Versatz in den beiden Energiebändern. Eine solche Kon-

figuration wird als *cliff* bezeichnet [53]. Tritt diese Situation in einer Solarzelle auf, so kann die Größe der Bandlücke weniger effizient zur Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus genutzt werden, wodurch sich wiederum die offene Klemmspannung U_{OC} reduziert [54].

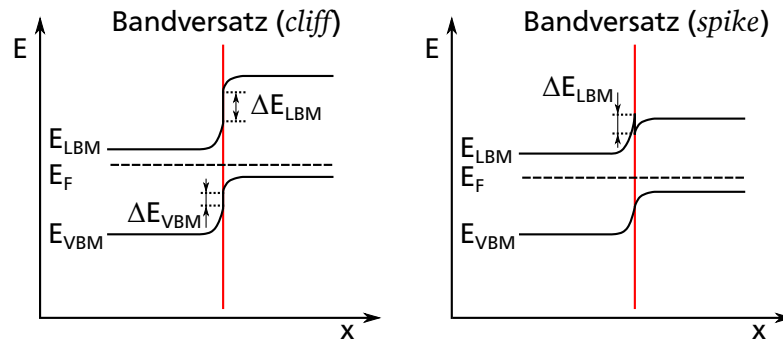


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung von Energieband-Versätzen, die durch eine nicht optimale Bandanpassung an Halbleiter-Heterokontakten entstehen können. Die auf der linken Seite gezeigte Art eines Versatzes wird als *cliff* bezeichnet, während der Versatz auf der rechten Seite *spike* genannt wird.

Auf der rechten Seite von Abbildung 2.12 weisen die Valenzband-Maxima der beiden Halbleiter eine ideale Bandanpassung auf. Im Leitungsband-Minimum entsteht durch die ungleich große Bandverbiegung der beiden Materialien jedoch ein im Vergleich zur vorher beschriebenen Situation umgekehrter Versatz. Dies wird als *spike* bezeichnet [53]. Ein solcher Versatz stellt für Elektronen eine Barriere dar, zu deren Überwindung ein Energiebetrag benötigt wird, welcher mit der Barrierenhöhe korreliert. Für Energiedifferenzen kleiner als 0,4 eV entstehen nur sehr geringe Verluste, die zu vernachlässigen sind [55]. Bildet sich jedoch eine höhere Energiebarriere an der Halbleiter-Grenzfläche, so kann dies zu einer starken Verringerung der Kurzschlussstromdichte J_{SC} führen [55]. Es ist jedoch zu beachten, dass im Falle von sehr schmalen Barrieren diese durch einen Tunnelprozess überwunden werden können [56] (vergleiche Abschnitt 2.1.7 bzw. Abbildung 2.8).



3 Materialien

In diesem Kapitel werden alle relevanten Materialien vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Diese lassen sich je nach ihrer Verwendung in einer Dünnschicht-Solarzelle in verschiedene Materialklassen einteilen und sollen in der Reihenfolge einer Superstrat-Konfiguration [57] hinsichtlich ihrer Eigenschaften beschrieben werden. Zunächst wird hierzu in der Regel ein Glassubstrat als Trägermaterial verwendet, auf das ein transparentes leitfähiges Oxid (TCO) in der Funktion als Frontkontakt abgeschieden wird. Anschließend kann eine selektive Barrierschicht für Löcher wie beispielsweise TiO_2 oder ZnO aufgebracht werden, welche gleichzeitig als Pufferschicht dient, um Kurzschlüssen vorzubeugen.

Als Kernstück der Solarzelle wird daraufhin ein Absorbermaterial abgeschieden, in dem eine durch Lichtabsorption hervorgerufene Ladungsträgerseparation stattfinden soll. In dieser Arbeit wurden hierzu die Materialien Kupferoxid (CuO), Bismutoxid (Bi_2O_3), Cobaltoxid (Co_3O_4), Bismutnickeloxid (BiNiO), Bismutcobaltoxid (BiCoO) und Zinkoxinitrid (ZnON) untersucht. Des Weiteren bestand die Möglichkeit der Verwendung von Nickeloxid (NiO) in der Funktion als selektive Barrierschicht für Elektronen.

Abschließend wird ein Rückkontakt benötigt, der in dieser Arbeit gleichzeitig zur Strukturierung der Solarzellen diente. Als Materialien standen hierbei Rutheniumoxid (RuO_2) sowie Gold zur Verfügung. Im Zusammenhang mit der Beschreibung der verwendeten Materialien soll im Folgenden ebenfalls ein Literaturüberblick gegeben werden.

3.1 Glassubstrate

Die Verwendung von Glassubstraten dient zunächst der mechanischen Stabilität des gesamten Bauteils, da die Schichtdicken aller folgenden Materialien maximal nur wenige 100 nm betragen. Gleichzeitig sollte das Glas ebenfalls über eine möglichst hohe Transmission in einem ausreichend großen Spektralbereich verfügen, um die optischen Verluste der Solarzelle gering zu halten.

Ein Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Substrate bestand aus Boro-Alumino-silikatglas des Typs Eagle XG der Firma Corning Display Technologies. Diese besaßen eine Dicke von ca. 1,1 mm bei einer quadratischen Fläche von 4 cm^2 , konnten jedoch bei Bedarf auf eine Kantenlänge von 1 cm x 2 cm gebrochen werden. Laut Angaben des

Herstellers verfügt dieses Glas über eine Transmission von über 90 % in einem Bereich zwischen 350 und 800 nm bei einem Brechungsindex von etwa 1,5 [58].

Teilweise wurden ebenfalls Glassubstrate verwendet, die über Projektpartner an der Bar-Ilan Universität (Israel) bezogen wurden. Diese waren jedoch bereits mit FTO sowie TiO_2 beschichtet (siehe Abschnitt 3.2 und 3.3) [17] und besaßen eine Dicke von ca. 3 mm bei einer quadratischen Fläche von etwa 50 cm^2 , konnten jedoch ebenfalls auf eine für die UHV-Systeme geeignete Größe gebrochen werden.

3.2 Transparente leitfähige Oxide (TCO)

Als transparente leitfähige Oxide (engl. *transparent conductive oxides* (TCOs)) werden elektrisch leitfähige Oxide bezeichnet, die über eine hohe Transmission von Licht im sichtbaren Wellenlängenspektrum verfügen. TCOs werden also immer dann benötigt, wenn eine elektrische Kontaktierung bei gleichzeitiger Lichtdurchlässigkeit gefordert ist, wie es bei Frontkontakten häufig der Fall ist. Diese Materialklasse stellt daher eine wichtige Komponente in elektronischen Bauteilen wie beispielsweise organischen Leuchtdioden (OLEDs), Flüssigkristall-Bildschirmen (LCDs) und Solarzellen dar [59–61].

TCOs bestehen typischerweise aus hoch dotierten bzw. entarteten Halbleitern mit einer Bandlückenenergie oberhalb des sichtbaren Spektrums. Wenngleich auch p-Typ-TCOs Gegenstand der Forschung sind, werden hierzu überwiegend n-dotierte Materialien verwendet [59–61]. Diese werden in Form von dünnen Schichten auf ein ebenfalls transparentes Trägermaterial wie z. B. ein Polymer oder Glas aufgebracht. Die Abscheidung mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung ist dabei eine häufig verwendete Methode [62, 63]. Im Folgenden sollen mit SnO_2 -dotiertem In_2O_3 (ITO) und F-dotiertem SnO_2 (FTO) zwei gängige TCOs beschrieben werden, die auch in dieser Arbeit Anwendung als leitfähiges Substrat bzw. als Frontkontakt für Solarzellen fanden.

Bei ITO handelt es sich um Indiumoxid, das in der Regel mit 10 % Zinnoxid dotiert wird [24, 25, 64–66]. Da $\text{Sn}(+\text{IV})$ im Vergleich zu $\text{In}(+\text{III})$ ein Valenzelektron mehr besitzt, ergibt sich eine extrinsische n-Dotierung des bereits intrinsisch n-dotierten In_2O_3 [64, 67]. Somit entsteht ein entarteter Halbleiter mit einer spezifischen Leitfähigkeit im Bereich von bis zu $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [24, 68, 69].

Die Bandstruktur bzw. die optoelektronischen Eigenschaften von In_2O_3 waren Gegenstand langjähriger Forschung mit unterschiedlichen Ergebnissen für optische und elektronische Übergänge. So werden optische Bandlücken von ca. 3,75 eV gemessen [70, 71], während PES-Messungen Werte im Bereich von 2,8 eV ergeben [72–74]. Aktuelle Berechnungen legen nahe, dass In_2O_3 bzw. ITO über eine direkte Bandlücke von ca. 2,9 eV verfügt, dieser Übergang jedoch optisch verboten ist, wodurch sich für dünne

Schichten eine optische Bandlücke im Bereich von 3,7 eV ergibt [75, 76]. Für diese Arbeit wurden kommerzielle mit ITO beschichtete Glassubstrate verwendet, die von der Firma Delta Technologies, Limited bezogen wurden.

Ein weiteres Beispiel für ein TCO, welches ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wurde, stellt FTO dar. Hierbei handelt es sich um Fluor-dotiertes SnO_2 , bei dem ca. 1 % des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt wird [77]. Die Herstellung kann dabei durch unterschiedliche Methoden wie z. B. CVD, Sprühpyrolyse oder Magnetron-Kathodenzerstäubung erfolgen [78]. Die resultierenden Schichten besitzen eine Bandlücke im Bereich von 4 eV und weisen eine Transmission von über 80 % im sichtbaren Spektrum auf [77, 78]. Des Weiteren ergibt sich eine spezifische Leitfähigkeit von $2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, welche im Vergleich zu ITO um fast eine Größenordnung niedriger ist [77, 78]. Im Falle von FTO kann auf das relativ seltene und damit kostspielige Indium verzichtet werden, wodurch die Schichten günstiger herzustellen sind. Des Weiteren besitzt FTO eine höhere chemische Stabilität im Vergleich zu ITO [79]. Zusammenfassend ist zu sagen, dass sowohl ITO als auch FTO aufgrund ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften dazu geeignet sind, als Frontkontakt für Solarzellen zu dienen [6, 7, 80].

3.3 Titandioxid (TiO_2)

Titandioxid wird in der Industrie überwiegend in Pulverform als Weißpigment eingesetzt. Aufgrund seiner gesundheitlichen Unbedenklichkeit findet es auch in der Medizin und Kosmetik einen breiten Anwendungsbereich. Des Weiteren wird TiO_2 als Beschichtungs- bzw. Dünnschichtmaterial eingesetzt. Dabei wird sowohl seine mechanischen Beständigkeit als auch die Eigenschaft von TiO_2 als n-Halbleiter genutzt [81–85]. Die beiden in der Natur am häufigsten vorkommenden und auch technologisch relevanten Modifikationen von TiO_2 werden als Rutil und Anatas bezeichnet. Diese unterscheiden sich in ihrer Kristallstruktur, in ihren optischen und elektrischen Eigenschaften sowie in der elektronischen Struktur [81, 86–90]. So besitzt Rutil beispielsweise eine direkte Bandlücke von 3,23 eV, während Anatas einen Wert von 3,02 eV aufweist [91]. TiO_2 in der Anatas-Modifikation findet eine Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen [8]. Hierbei werden Elektronen, die durch Lichtabsorption der Farbstoffmoleküle angeregt werden, in das Leitungsband des Titandioxids injiziert. Aufgrund einer Energiebarriere zwischen dem Valenzband von TiO_2 und dem höchst besetzten Zustand (HOMO) der Farbstoffmoleküle können jedoch keine Löcher injiziert werden. Somit dient TiO_2 als selektives Kontaktmaterial für Elektronen und trägt zur Ladungsträgerseparation in der Solarzelle bei.

In dieser Arbeit soll Anatas- TiO_2 ebenfalls dazu verwendet werden, Elektronen von einem Absorbermaterial aufzunehmen. Hierzu wurden jedoch oxidische Dünnschichtma-

terialien verwendet. Die TiO_2 -Schichten wurden von Projektpartnern an der Bar-Ilan Universität (Israel) in einem Sprühpyrolyse-Verfahren hergestellt [17].

3.4 Kupferoxid (CuO und Cu_2O)

Kupferoxid tritt in den Oxidationsstufen +I und +II als Cu_2O und CuO auf. Des Weiteren ist auch der sogenannte Paramelaconit bekannt, der beide Oxidationsstufen beinhaltet, was zur Summenformel Cu_4O_3 führt [92, 93]. Technologisch relevant sind jedoch nur die beiden erstgenannten Phasen des Kupferoxids. Diese wurden intensiv auf ihre halbleitenden Eigenschaften und insbesondere im Bezug auf ihre Verwendbarkeit in photovoltaischen Anwendungen untersucht [3, 92, 94–96].

Die Kristallstruktur von Cu_2O besteht aus einem kubisch flächenzentrierten Cu-Gitter und einem kubisch innenzentrierten O-Untergitter, welche um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind [92]. Bei Cu_2O handelt es sich um einen p-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 2,1 eV, der bereits erfolgreich zur Herstellung von oxidischen Solarzellen verwendet wurde. In Kombination mit einer n-halbleitenden Ga_2O_3 -Schicht gelang es Minami *et al.* einen Wirkungsgrad von 5,38 % zu erzielen [3].

Bei CuO handelt es sich ebenfalls um einen intrinsisch p-dotierten Halbleiter, der in einer monoklinen Struktur kristallisiert [97, 98]. Die Angaben über die Größe der Bandlücke schwanken zwischen 1 und 2 eV [12–14]. Auch der Charakter der Bandlücke (direkter oder indirekter Übergang) wird in der Literatur nach wie vor diskutiert [9, 14, 99, 100]. Aufgrund der geringen Bandlücke und des hohen Absorptionskoeffizienten steht CuO ebenfalls im Fokus hinsichtlich photovoltaischer Anwendungen [101]. Bisher liegt der Wirkungsgrad von Solarzellen mit CuO -Absorber jedoch unter 1 % [102, 103].

In dieser Arbeit wurde ausschließlich CuO im Hinblick auf seine optoelektronischen- und Grenzflächeneigenschaften mit Hilfe verschiedener Messmethoden (siehe Kapitel 4) untersucht. Des Weiteren soll die Verwendbarkeit von CuO in oxidischen Solarzellen genauer beleuchtet werden.

3.5 Bismutoxid (Bi_2O_3)

Bismutoxid ist ein halbleitendes Material, das in zwei stabilen Phasen (α -monoklin und δ -kubisch flächenzentriert) und in mindestens drei metastabilen Phasen (β -tetragonal, γ -kubisch raumzentriert und ϵ -orthorombisch) vorkommt [104–106]. Je nach Phase und Herstellungsmethode finden sich in der Literatur sehr differenzierte Angaben zum

Charakter und zur Größe der Bandlücke. Für eine direkte Bandlücke sind Werte zwischen 2,42 und 3,96 eV und für einen indirekten Übergang zwischen 1,55 und 2,48 eV publiziert [107–111]. Technologisch relevant ist zur Zeit vor allem δ -Bi₂O₃ aufgrund seiner hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit. Es dient als Basis für Feststoffelektrolyte in Brennstoffzellen [112]. Bei δ -Bi₂O₃ handelt es sich um eine Hochtemperaturphase von Bismutoxid, welche zwischen 729 und 825 °C stabil ist [105]. Fan *et al.* waren jedoch in der Lage, diese Phase mit Hilfe reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung bei 200 °C abzuscheiden und auch bei Raumtemperatur zu stabilisieren [110]. Des Weiteren wird Bi₂O₃ hinsichtlich der Verwendung in optischen Beschichtungen und optoelektronischen Bauteilen untersucht sowie in der Glasherstellung genutzt [113–116].

Im Bezug auf die elektronische Struktur hebt sich Bi₂O₃ durch sein energetisch relativ hoch liegendes Valenzband-Maximum von anderen Metalloxiden ab, was durch die Beteiligung der Bi 6s- und Bi 6p-Orbitale an der Valenzband-Struktur verursacht wird [117, 118]. Diese Bismut-Zustände wechselwirken mit dem O 2p-Orbital, wodurch ein bindender Zustand im unteren Bereich des Valenzbandes entsteht und ein anti-bindender Zustand an der Valenzband-Kante stabilisiert wird [119]. Dies trägt zum p-halbleitenden Charakter von Bi₂O₃ bei und macht auf Bismutoxid basierende Materialien interessant für photovoltaische und photokatalytische Anwendungen [120, 121].

3.6 Cobaltoxid (CoO und Co₃O₄)

Cobaltoxid kommt als Feststoff in den stabilen Phasen Cobaltmonoxid (CoO) und Tricobaltoxid (Co₃O₄) vor. Während Cobalt in CoO ausschließlich in der Oxidationsstufe +II auftritt, handelt es sich bei Co₃O₄ um eine divalente Verbindung mit Co +II- und +III-Anteilen. Die Summenformel kann daher genauer als Co²⁺Co₂³⁺O₄ dargestellt werden. CoO ist ein olivgrüner Feststoff und kristallisiert in der Natriumchlorid-Struktur. Es wird in der Keramikindustrie zur Herstellung von Pigmenten verwendet. Wird CoO beispielsweise durch Heizen in sauerstoffreicher Atmosphäre weiter oxidiert, so bildet sich Co₃O₄. Hierbei handelt es sich um einen schwarzen Feststoff, der in einer Spinellstruktur kristallisiert. Die O²⁻-Ionen sind dabei kubisch dichtest gepackt. Während die Hälfte der Oktaederlücken von Co³⁺-Ionen besetzt wird, befinden sich die Co²⁺-Ionen auf einem Achtel aller Tetraederlücken [122, 123]. Co₃O₄ kann ebenfalls als Pigment in Keramiken eingesetzt werden, steht jedoch auch wegen seiner katalytischen Eigenschaften im Fokus der Wissenschaft [124].

Aufgrund seiner Divalenz weist Co₃O₄ eine komplexe elektronische Struktur mit zahlreichen Übergängen auf. Dies führt zu einer geringen Bandlücke von etwa 0,8 eV in Kombination mit einem hohen Absorptionskoeffizienten. Infolgedessen wird Co₃O₄ im Hinblick auf den Einsatz in photothermischen Wandlern und photovoltaischen Bautei-

len untersucht [15–17].

In dieser Arbeit tritt Cobaltoxid hauptsächlich als eines der Grundmaterialien des ternären Mischoxid BiCoO auf. Für eine detaillierte Untersuchung des Materials innerhalb der Arbeitsgruppe sei auf die Arbeiten von Christian Lohaus verwiesen [125, 126].

3.7 Bismutnickel- (BiNiO) und Bismutcobaltoxid (BiCoO)

Mit Bismutnickeloxid (BiNiO) bzw. Bismutcobaltoxid (BiCoO) werden im Folgenden zwei Materialien vorgestellt, die sich durch die Anwesenheit von jeweils zwei unterschiedlichen Kationen auszeichnen. Neben Bismut ist mit Nickel bzw. Cobalt ein Übergangsmetall involviert, was in Kombination mit Sauerstoff einen erheblichen Einfluss auf die elektronische Struktur der Materialien ausübt. So wird das Valenzband-Maximum bei vielen Oxiden, die eine hohe Bandlücke aufweisen wie z. B. Bi_2O_3 , von O 2p-Zuständen gebildet. Die eingebrachten d-Zuständen der Übergangsmetalle können jedoch einen dominanten Beitrag im Bereich der Bandkanten leisten, wodurch es möglich ist, Einfluss auf die Größe der Bandlücke zu nehmen.

In der Literatur sind Berichte über BiNiO_3 und BiCoO_3 zu finden, die bei hohen Drücken sowie hohen Temperaturen hergestellt wurden [127]. Die Präparation von BiNiO_3 -Proben findet dabei bei Temperaturen von bis zu 1000°C und Drücken von 6 GPa statt [128]. Das Material kristallisiert in einer gestörten triklinen GdFeO_3 -Struktur und besitzt isolierende und anti-ferromagnetische Eigenschaften [128, 129]. Untersuchungen legen nahe, dass dabei Ni in einer Oxidationsstufe von +II vorliegt, während sowohl Bi^{3+} - als auch Bi^{5+} -Ionen vorhanden sind [128, 129]. Es wird jedoch vermutet, dass an Stelle von Bi^{5+} -Ionen Liganden-Löcher im Bi-O-Untergitter entstehen [130]. Eine elektronische Konfiguration von $\text{Bi}^{+3}\text{Ni}^{+3}\text{O}_3$ tritt erst bei Drücken von größer als 4 GPa auf und spiegelt sich in einem metallischen Charakter des Materials wider [129]. Dies führt zu einer Reduktion des spezifischen elektrischen Widerstandes von ca. $1000\ \Omega\text{cm}$ um etwa fünf Größenordnungen.

Die Größe der Bandlücke von BiNiO_3 wurde sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht, was Werte von ca. 1,2 eV ergab [131]. Dabei werden die Bandkanten jeweils von Ni 3d-Zuständen gebildet, welche im Festkörper in Orbitale mit unterschiedlicher energetischer Lage aufspalten [132]. In Kapitel 10 soll auf verschiedene Möglichkeiten eingegangen werden, wie es zur Entstehung einer Bandlücke in Übergangsmetalloxiden und somit auch in BiNiO und BiCoO kommen kann.

Auch für das Mischoxid BiCoO_3 wurde die Größe der Bandlücke von McLeod *et al.* bestimmt. Berechnungen ergaben dabei einen Wert von 0,71 eV, während eine experimentelle Bestimmung auf einen elektronischen Übergang mit einer Energie von 1,7 eV hinwies [131]. Zur Herstellung der BiCoO_3 -Proben wurden Drücke von 6 GPa

und Temperaturen von über 1000 °C verwendet [131, 133]. Das Material kristallisiert dabei in einer tetragonalen Struktur, ähnlich der von BaTiO_3 und PbTiO_3 [131, 133]. Unter Atmosphärendruck ist es jedoch nicht möglich BiCoO_3 herzustellen. Hier existiert ausschließlich eine sehr Bi-reiche Phase, bei der es mit weiterer Zugabe von Cobalt zu einem Phasengemisch mit Co_3O_4 -Ausscheidungen kommt [134].

Zur Zeit sind in der Literatur keine Berichte zu dünnen Schichten bestehend aus Bismutnickel- bzw. Bismutcobaltoxid zu finden. Dies lässt auf Schwierigkeiten bei der Stabilisierung von BiNiO - und BiCoO -Dünnschichtmaterialien schließen [127].

Des Weiteren sei darauf hingewiesen, dass es sich bei den Bezeichnungen BiNiO und BiCoO nicht um die stöchiometrisch korrekte Schreibweise handelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch dünne Schichten dieser Materialien mit sehr variablen Zusammensetzungen hergestellt. Daher dienen die Abkürzungen BiNiO bzw. BiCoO zur allgemeine Beschreibung von Materialien die Bismut, Nickel und Sauerstoff bzw. Bismut, Cobalt und Sauerstoff enthalten. Gleiches gilt analog für das im Folgenden betrachtete Zinkoxinitrid.

3.8 Zinkoxinitrid (ZnON)

Bei Zinkoxinitrid (ZnON) handelt es sich nominell um eine Mischung aus ZnO und Zn_3N_2 . Im Folgenden soll daher zunächst auf die beiden Ausgangsmaterialien und anschließend auf ZnON selbst eingegangen werden.

Im Falle von ZnO handelt es sich, je nach Herstellungsart, um einen intrinsischen bzw. n-dotierten Halbleiter mit einer relativ großen Bandlücke über 3 eV [135–137]. Ähnlich wie TiO_2 kann auch ZnO als selektives Kontaktmaterial für Elektronen eingesetzt werden [102, 138]. Des Weiteren kristallisiert ZnO in der Wurzit-Struktur [135] und findet vielfältige Verwendung in elektronischen Bauteilen wie Dioden zur Erzeugung von blauem und UV-Licht sowie Photodetektoren und Solarzellen [139–144].

Untersuchungen an Zn_3N_2 zeigten ebenfalls einen n-halbleitenden Charakter des Materials sowie einen optischen Übergang bei in etwa 1,2 eV, welcher sich zur Absorption von sichtbarem Licht eignet [145–148]. Zn_3N_2 kristallisiert in einer kubischen Anti-Bixbyit-Struktur [149, 150] und ist aufgrund seiner starken Reaktion mit Wasser unter Umgebungsbedingungen nicht stabil [151–153].

Für das ZnON -Mischsystem werden Bandlücken in einem Bereich von 1,3 bis 3,2 eV angegeben [154–157]. Des Weiteren wird von relativ hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berichtet [154]. Aufgrund dessen gilt ZnON als ein interessantes Material zur Herstellung von Transistoren mit hoher Schaltgeschwindigkeit und wurde dahingehend bereits charakterisiert [154, 155]. In Kombination mit seiner geringen Bandlücke wird ZnON jedoch ebenfalls zu einem vielversprechenden

Absorbermaterial mit Anwendungsmöglichkeiten in der Photovoltaik.

Zur Herstellung von ZnON-Schichten werden verschiedene Methoden wie die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) [158, 159] und Magnetron-Kathodenzerstäubung von ZnO-, Zn₃N₂- sowie metallischen Zn-Targets [149, 160–162] verwendet. Einige Techniken, wie beispielsweise die Kathodenzerstäubung von einem oxidischen Target in stickstoffreicher Atmosphäre, zielen eher darauf ab, ZnO-Schichten mit Stickstoff zu dotieren. Um hohe N-Anteile zu erhalten, eignet sich hingegen beispielsweise das Aufoxidieren von Zn₃N₂-Schichten. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Verwendung eines metallischen Zn-Targets in einem Stickstoff/Sauerstoff-Gasgemisch. Diese Methode wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um dünne ZnON-Schichten im DAISY-SOL herzustellen.

3.9 Nickeloxid (NiO)

Nickeloxid (NiO) stellt die stabilste Verbindung zwischen Nickel und Sauerstoff dar. Es kristallisiert in der Natriumchlorid-Struktur und zeichnet sich, wie auch TiO₂, durch seine chemische Stabilität aus [163]. NiO dient aufgrund seiner elektrischen und optischen Eigenschaften als Elektrodenmaterial für Transistoren, aber auch als aktives Material in elektrochromen Bauteilen und Gassensoren [164–168]. Im Gegensatz zu TiO₂ weist NiO einen p-halbleitenden Charakter auf, besitzt aber ebenfalls eine direkte Bandlücke größer als 3 eV [169, 170]. Daher wird NiO auch als p-Halbleiter in UV-Photodetektoren verwendet [171].

In einer n-i-p-Solarzelle (siehe Abschnitt 2.2.3) kann NiO als Gegenstück von TiO₂ eingesetzt werden. Die hohe Austrittsarbeit des Materials von über 5 eV kann dabei eine barrierefreie Valenzband-Anpassung zu oxidischen Absorbern begünstigen [9]. Werden im Valenzband des Absorbers Löcher erzeugt, können diese in das Valenzband von NiO injiziert und dort transportiert werden. Die größere Bandlücke von NiO fördert gleichzeitig die Ausbildung einer Barriere für Elektronen im Leitungsband. In Kombination kann NiO daher als selektives Kontaktmaterial für Löcher dienen und auch als solches in Solarzellen eingesetzt werden [9].

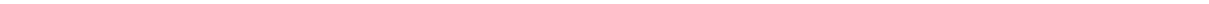
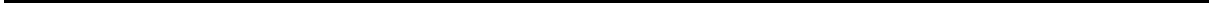
Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle dünnen NiO-Schichten mit Hilfe von reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt (siehe Abschnitt 4.1.1 und 6.2). Das Material wurde hierbei vorrangig in der Funktion als Elektronen blockierende Schicht in Solarzellen mit BiNiO- und BiCoO-Absorber eingesetzt. Des Weiteren stellt NiO zusammen mit Bi₂O₃ das Grundmaterial für das ternäre Mischsystem BiNiO dar und wurde daher hinsichtlich der optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Bandanpassung zu relevanten Materialien untersucht.

3.10 Materialien zu Verwendung als Rückkontakt

Der metallische Rückkontakt in einer Solarzelle dient vorrangig der möglichst verlustarmen Auskopplung von Ladungsträgern (Löchern) aus dem Valenzband des darunterliegenden Halbleitermaterials. Hierzu ist eine gute Bandanspannung zwischen diesen beiden Schichten nötig. Es sollte sich also idealerweise ein ohmscher Kontakt ausbilden oder zumindest eine möglichst geringe Schottky-Barriere entstehen.

Für photovoltaische Systeme wie beispielsweise CdTe-Solarzellen hat sich Gold bereits als Material für den Rückkontakt bewährt [19, 172]. Des Weiteren ist Gold aufgrund seiner relativ hohen Duktilität geeignet, um einen guten Kontakt zu Messspitzen zu gewährleisten, wie sie z. B. im verwendeten Solarsimulator (siehe Abschnitt 4.5) verbaut sind. Aufgrund der hohen Kondensationswärme, die bei der Abscheidung von Gold frei wird, kann es jedoch zu einer Reduktion des Substrates an der Grenzfläche kommen [173–175]. Dies kann gerade bei oxidischen Materialien unerwünscht sein und gegebenenfalls zu Problemen führen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls Rutheniumoxid (RuO_2) als alternatives Kontaktmaterial verwendet.

Bei RuO_2 handelt es sich um ein Übergangsmetalloxid, das aufgrund seiner elektronischen Struktur metallische Eigenschaften aufweist [176, 177]. Dieses Material wurde im DAISY-MAT ausgehend von einem metallischen Target reaktiv abgeschieden (siehe Abschnitt 6.2.1). Dadurch, dass Sauerstoff während der Deposition angeboten wird, kann eine Reduktion des Substratmaterials als unwahrscheinlich angesehen werden. Die Au-Schichten wurden hingegen *ex-situ* unter Verwendung eines kommerziellen Q300T D Sputter-Coater der Firma Quorum Technologies hergestellt.



4 Physikalische Grundlagen der experimentellen Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, genauer betrachtet. Hierbei soll sowohl die Magnetron-Kathodenzerstäubung als Methode zur Dünnschichtherstellung beschrieben, als auch auf diverse Messtechniken zur Materialcharakterisierung eingegangen werden.

4.1 Magnetron-Kathodenzerstäubung (MKZ)

Sämtliche Proben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wurden mit Hilfe der Magnetron-Kathodenzerstäubung (MKZ) abgeschieden. Dabei handelt es sich um eine Depositionsmethode, die zur Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidung zählt [178, 179]. Die MKZ ist eine vakuumbasierte Dünnschichttechnologie, bei der das zu zerstäubende Material (Target) durch Ionen-Beschuss (meist Ar^+ -Ionen) in die Gasphase überführt wird. Anschließend kondensiert das Material auf einem Substrat, um dort die gewünschte Schicht zu bilden. Diese Technologie wird umfassend in der Industrie eingesetzt, da sie sich durch hohe Depositionsraten bei der Herstellung von dichten, homogenen Schichten mit geringer Rauigkeit auszeichnet [180–182]. Außerdem bietet die MKZ die Möglichkeit zur Beschichtung von großflächigen Substraten [183, 184]. Als weitere Vorteile können die Vielfältigkeit der zur Verfügung stehenden Targetmaterialien und eine gute Anpassbarkeit der Schichteigenschaften genannt werden. Die Materialvielfalt ist auch damit zu begründen, dass die Verdampfungstemperatur bzw. der Dampfdruck der Materialien eine untergeordnete Rolle spielen.

Eine schematische Zeichnung zu diesem Prozess ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Um das gewünschte Material zerstäuben zu können, muss zunächst das Prozessgas ionisiert werden. Hierzu wird unterhalb des Targets ein Plasma gezündet. Dies kann durch Gleichstrom (DC) oder mit Hilfe eines radiofrequenten Wechselfeldes (RF) geschehen. Dabei ist zu beachten, dass die Plasmaanregung mit Gleichstrom nur für elektrisch leitfähige Targets geeignet ist. Das Target selbst dient als Kathode, während die Abschirmung des Magnetrons als Anodenring geschaltet ist. Die im Plasma erzeugten, positiv geladenen Ar-Ionen werden so auf das Target beschleunigt und lösen beim Auftreffen

Partikel aus dessen Oberfläche. Bei diesem Prozess werden ebenfalls Sekundärelektronen frei, die zur Erhaltung des Plasmas beitragen. Im Inneren des Magnetrons befinden sich Permanentmagnete, die die Elektronen auf Kreisbahnen nahe der Targetoberfläche zwingen [183, 185]. Dies führt zu einem höheren Ionisationsgrad des Prozessgases und somit zu größeren Abtragraten im Vergleich zur konventionellen Kathodenzerstäubung [183]. Es kommt jedoch auch zu einer ungleichmäßigen Zerstäubung der Targetoberfläche, welche das charakteristische, torusartige Abtragsmuster (Sputtergraben; engl. *race track*) des Materials zur Folge hat. Diese Inhomogenität kann sich ebenfalls auf das Schichtwachstum übertragen [186, 187]. Da sich das Target während des Zerstäubungsprozesses aufheizt, sind die Kathoden in der Regel mit einer aktiven Wasserkühlung ausgestattet.

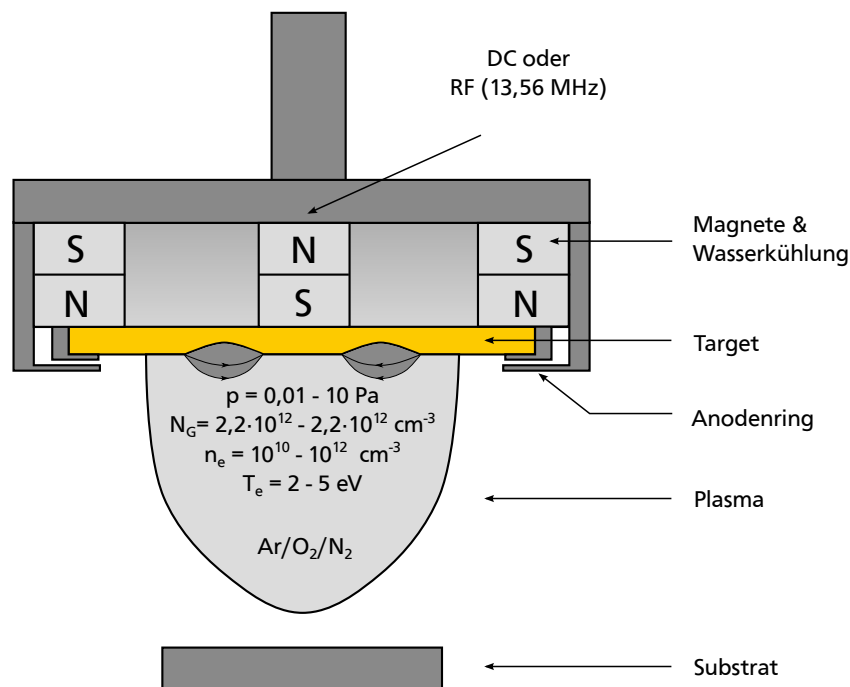


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Prozesses der Magnetron-Kathodenzerstäubung. Charakteristische Parameter des Plasmas wie die Gasdichte N_G , die Elektronenanzahl n_e sowie die Energie der Elektronen T_e sind für einen typischen Bereich des Prozessdrucks p angegeben [62].

In dieser Arbeit wurden ausbalancierte, planare Magnetrons des Herstellers Thin Film Consulting verwendet. Ausbalanciert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Zentralmagnet die gleiche Feldstärke erzeugt wie die beiden äußeren Magnete [188]. Dadurch schließen sich die Feldlinien nahe an der Targetoberfläche, wodurch die Ausdehnung des Plasmas begrenzt wird. Ein unbalanciertes Magnetron verfügt hingegen über einen schwächeren Zentralmagneten. Dies hat zur Folge, dass sich die Magnetfeldlinien und somit auch das Plasma weit in Richtung Substrat ausdehnen. Durch einen höhe-

ren Ionenstrom wird dadurch die Depositionsrates im Vergleich zum ausbalancierten Magnetron erhöht [188].

4.1.1 Reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung (RMKZ)

Bei der reaktiven Magnetron-Kathodenzerstäubung (RMKZ) ist mindestens ein Element des Schichtmaterials nicht im Target vorhanden. Dieses wird durch eine chemische Reaktion über das Prozessgas zugeführt [189]. In dieser Arbeit wurden viele oxidische Schichten mit Hilfe der RMKZ von einem metallischen Target unter Zugabe von Sauerstoff hergestellt. Hierbei ist zu beachten, dass das Target ebenfalls mit dem Prozessgas reagieren kann. Während der Abscheidung kann die Targetoberfläche daher folgende Zustände annehmen [190, 191]:

- **Metallisch:** Die Targetoberfläche ist nicht von einer Oxidschicht bedeckt. Dies hat eine hohe Abscheiderate zur Folge, kann allerdings auch zu unterstöchiometrischen Schichten führen.
- **Übergangszustand:** Die Targetoberfläche ist teilweise von einer Oxidschicht bedeckt. Aufgrund der lokal höheren Zerstäubungsrate verbleibt vor allem der *race track* in einem metallischen Zustand. Druck und Fluss des Prozessgases sowie die am Magnetron anliegende Leistung nehmen Einfluss auf den Gleichgewichtszustand des Targets. Daraus folgt, dass die Stöchiometrie der Schichten variabel ist.
- **Oxidisch:** In diesem Zustand ist die komplette Targetoberfläche inklusive *race track* oxidiert. Da sehr viel Reaktivgas zur Verfügung steht, werden hoch oxidierte Schichten abgeschieden. Die Depositionsrates ist jedoch stark reduziert.

Bei der DC-RMKZ kann der Oxidationszustand des Targets in Korrelation zur angelegten Spannung gesetzt werden [178]. In Abbildung 4.2 sind zwei Beispiele hierfür gezeigt. Auf der linken Seite ist das Ergebnis eines Experimentes zu sehen, bei dem die Leistung eines Ni-Targets, bei konstanter Sauerstoffkonzentration im Prozessgas, variiert wurde. Zu jedem Datenpunkt wurde die ausgegebene Spannung am DC-Generator abgelesen. Es ergibt sich ein stufenförmiger Verlauf. Das Plateau bei geringen Leistungen kann einem oxidierten Target zugeordnet werden, da hier ein niedriger Abtrag zu erwarten ist. Im mittleren Leistungsbereich ist der Übergangszustand zu sehen, bei dem die Spannung stark ansteigt. Bei hohen Leistungen geht die Spannung in eine Sättigung über. Hier ist der Abtrag des Targetmaterials so hoch, dass sich keine Oxidschicht mehr bilden kann. Das Target befindet sich also im metallischen Zustand.

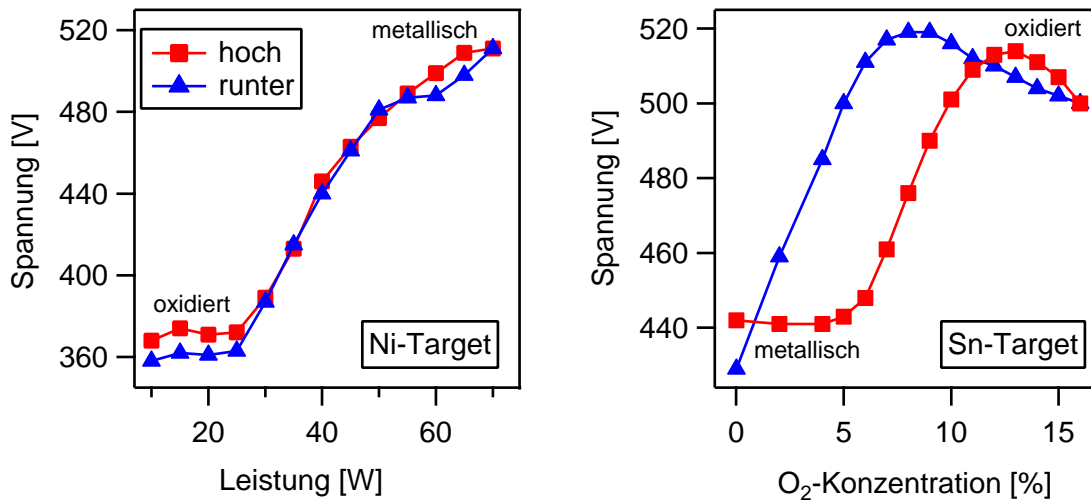


Abbildung 4.2: Links: DC-Spannung in Abhängigkeit der am Target anliegenden Leistung bei konstantem O₂-Partialdruck für ein metallisches Ni-Target. Rechts: DC-Spannung in Abhängigkeit des O₂-Partialdrucks bei konstanter Leistung für ein metallisches Sn-Target (Aus der Bachelorarbeit von Rabea Zeuch [192]). In beiden Diagrammen ist die Hinrichtung in rot und die Rückrichtung in blau dargestellt.

Das Ergebnis eines vergleichbaren Experiments ist auf der rechten Seite von Abbildung 4.2 zu sehen. Hier wurde die Sauerstoffkonzentration bei konstanter Leistung für ein metallisches Sn-Target variiert. Es sind ebenfalls drei Bereiche zu erkennen, jedoch ist der metallische Zustand hier bei geringeren Spannungen als der oxidische Zustand stabil. Dies ist damit zu begründen, dass im ersten Fall die Spannung zunächst proportional zur Leistung ansteigt, dieses Verhalten jedoch durch die Oxidation des Targets eingeschränkt wird. Im Fall des Sn-Targets ist des Weiteren ein Unterschied zwischen Hin- und Rückweg zu beobachten. Dieses Phänomen tritt vor allem bei geringen Leistungen auf und wird durch die Zeitabhängigkeit des Einstellens eines Bedeckungsgleichgewichts der Targetoberfläche hervorgerufen [191].

Bei der Kathodenzerstäubung im Allgemeinen und insbesondere bei der reaktiven Kathodenzerstäubung ist außerdem der Aspekt der Teilchenenergie zu beachten. Hierbei sind besonders die Spezies von Bedeutung, die aufgrund des Potentialverlaufs zwischen Target und Substrat in Richtung des zuletzt genannten beschleunigt werden. Negativ geladene Teilchen wie beispielsweise O⁻-Ionen können mit Energien von mehreren 100 eV auf das Substrat auftreffen und dort das Schichtwachstum sowie die Eigenschaften des abgeschiedenen Materials stark beeinflussen. Die Energieverteilung der Spezies und deren Auswirkung auf die Deposition hängen empfindlich von den gewählten Prozessparametern, sowie von der geometrischen Anordnung des Versuchsaufbaus ab. Da es sich hierbei um ein sehr komplexes Thema handelt, sei für weitere Informationen auf die Literatur verwiesen [62, 188, 193, 194].

Ein weiteres Phänomen, dass es zu beachten gilt, ist das sogenannte Arcing. Dies kann auftreten, wenn Teile der Targetoberfläche isolierend wirken und sich dadurch lokal Ladungen anhäufen können [195]. Eine stark oxidierte Targetoberfläche kann beispielsweise ein Auslöser hierfür sein. Beim Arcing kommt es zu einem Überschlag zwischen Anodenring und dem aufgeladenen Bereich. Als Folge kann es zur Entstehung von Makropartikeln kommen, die häufig eine Größe von mehreren Mikrometern erreichen [195]. Des Weiteren kann die lokale Erwärmung des Targets, gerade bei niedrig schmelzenden Materialien wie z. B. Bismut, zu Problemen führen. Um Arcing zu vermeiden wurde in dieser Arbeit das Plasma ausschließlich in Argonatmosphäre gezündet. Außerdem wurde das Reaktivgas nicht wie das Argon direkt am Target, sondern auf Probenhöhe in die Depositionskammer eingelassen, um eine zu starke Oxidation der Targetoberfläche zu vermeiden.

4.1.2 Reaktive Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung (Ko-MKZ)

Zur Herstellung von Mischsystemen mit mehreren Metall-Kationen wie BiNiO und BiCoO wurde die reaktive Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung (Ko-MKZ) gewählt. Hierbei werden zwei (oder mehr) Targets simultan betrieben [189]. Alle Targets sind dabei in Richtung des zu beschichtenden Substrats ausgerichtet (siehe Abbildung 5.3). Die Leistung, die an den Targets anliegt, kann individuell geregelt werden. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird auch bei der reaktiven Ko-MKZ mindestens ein Element in Form eines Reaktivgases zugeführt.

Neben der Leistung kann, je nach Versuchsaufbau, auch der Target-Substrat-Abstand individuell eingestellt werden. Andere Parameter wie der Prozessdruck oder der Anteil an Reaktivgas können hingegen den gesamten Prozess beeinflussen. So kann zum Beispiel der prozentuale Anteil an Sauerstoff bei der Abscheidung von BiNiO die Zusammensetzung der Schicht deutlich variieren. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Bei Erhöhung des Sauerstoff-Anteils um 10 % wird das Bismut- zu Nickel-Verhältnis von 25 % auf ca. 57 % angehoben. Alle weiteren Prozessparameter wurden konstant gehalten.

Die reaktive Ko-MKZ bietet also einen sehr großen Parameterraum, um die gewünschten Schichteigenschaften einzustellen. Als Nachteil dieser Methode muss jedoch die laterale Inhomogenität der Schichten erwähnt werden, die sich vor allem bei der Verwendung von großen Substraten bemerkbar macht. Ferner war es aufgrund des prinzipiellen Aufbaus der verwendeten Depositionskammer nicht möglich, eine rotierbare Probenaufnahme zu installieren, um solche Inhomogenitäten auszugleichen. In dieser Arbeit wurden deshalb die PES-Charakterisierung sowie alle Folgemessungen, sofern möglich,

jeweils im Zentrum der Proben durchgeführt, um den Einfluss einer lateral ungleichmäßigen Stöchiometrie zu minimieren.

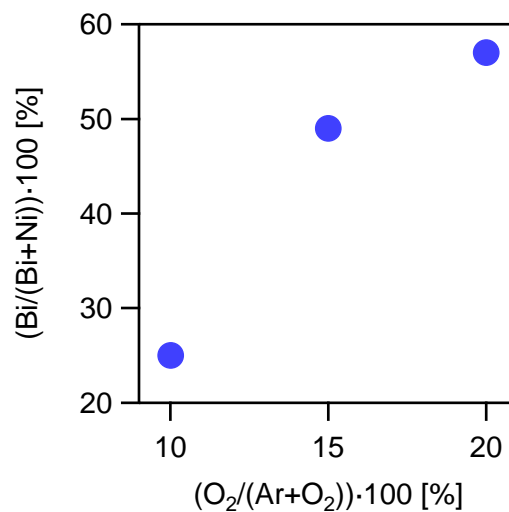


Abbildung 4.3: Prozentuale Kationen-Verhältnisse von BiNiO-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas während der Abscheidung.

4.2 Photoelektronen-Spektroskopie (PES)

Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) bietet eine Möglichkeit zur Messung von oberflächenspezifischen Materialeigenschaften. Sie gibt sowohl Aufschluss über die chemische Zusammensetzung, als auch über die Bindungsverhältnisse und elektronische Struktur der zu untersuchenden Oberflächen [196]. Je nach Energie der zur Anregung verwendeten Strahlung wird zwischen Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) unterschieden. Die Anregungsenergie für UPS ist dabei typischerweise geringer als 52 eV, wohingegen Energien von mehreren 100 eV für die XPS verwendet werden. Es existiert umfangreiche Literatur über Funktionsweise und Anwendungsbereiche der PES [197–200]. Deshalb sollen hier ausschließlich die für diese Arbeit relevanten Facetten der PES beleuchtet werden. Eine spezielle Anwendung der PES stellt die Grenzflächenanalyse dar. Da diese Methode eine große Rolle in dieser Arbeit spielt, sollen deren Grundlagen hier ebenfalls beschrieben werden.

4.2.1 Physikalische Grundlagen der Photoelektronen-Spektroskopie

Die Funktionsweise der PES beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, welcher von Einstein bereits 1905 theoretisch beschrieben wurde [201]. Hiernach emittiert ein Festkörper Photoelektronen mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}}^{\text{P}}$, sobald er mit elektromagnetischer Strahlung von ausreichend hoher Energie E_{ph} angeregt wird. Dieser Zusammenhang kann wie folgt dargestellt werden:

$$E_{\text{kin}}^{\text{P}} = E_{\text{ph}} - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{P}} \quad (4.1)$$

Hierbei ist E_{B} die Bindungsenergie, die überwunden werden muss, um das jeweilige Elektron aus seinem Orbital zu lösen. Um den Festkörper verlassen und das Vakuumniveau E_{vak} erreichen zu können, muss ein Elektron zusätzlich die Austrittsarbeit Φ_{P} der Festkörperoberfläche überwinden. Als Quelle der Anregungsstrahlung wird im Labor in der Regel eine Helium-Gasentladungslampe für UPS und eine Röntgenanode (meist Aluminium oder Magnesium) verwendet. Wird ein kontinuierliches Anregungsspektrum benötigt, so kann monochromatisierte Synchrotronstrahlung verwendet werden.

Nach Verlassen der Probe gelangen die Photoelektronen in einen Analysator, der aus zwei konzentrischen Halbkugeln besteht [200]. An diese wird eine Spannung angelegt, sodass nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie den Analysator passieren können. Diese Energie wird als Passenergie E_{pass} bezeichnet [200]. Um eine konstante Energieauflösung zu erhalten, wird die Passenergie während einer Messung nicht variiert. Da jedoch Elektronen verschiedener kinetischer Energie detektiert werden sollen, müssen diese vor Eintritt in den Analysator auf den Wert der Passenergie gebracht werden. Dies geschieht durch Anlegen einer sogenannten Bremsspannung U_{Brems} und führt zu folgendem Zusammenhang:

$$E_{\text{pass}} = E_{\text{kin}} - e \cdot U_{\text{Brems}} \quad (4.2)$$

Da Bremsspannung und Passenergie bekannte Größen sind, kann auf die ursprüngliche kinetische Energie der Elektronen zurückgeschlossen werden. Nach Durchlaufen des Analysators gelangen die energieaufgelösten Photoelektronen zeitlich versetzt in einen Detektor, wo deren Anzahl pro Zeiteinheit bestimmt wird.

Um nun auf die ursprüngliche Bindungsenergie der Elektronen schließen zu können, wird die Tatsache genutzt, dass Probe und Detektor in elektrischem Kontakt zuein-

ander stehen. Daraus folgt, dass beide auf einem gemeinsamen Fermi-Niveau liegen. Beim Eintritt in den Detektor muss das Photoelektron also einen weiteren Energiebetrag überwinden, der sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Detektor Φ_D und Probe ergibt. Dadurch stellt sich die kinetische Energie des Photoelektrons am Detektor wie folgt dar:

$$E_{\text{kin}}^D = E_{\text{kin}}^P + (\Phi_P - \Phi_D) \quad (4.3)$$

In Kombination mit Gleichung 4.1 ergibt sich folgender Zusammenhang für die ursprüngliche Bindungsenergie der jeweiligen Photoelektronen:

$$E_{\text{Bin}} = E_{\text{Ph}} - E_{\text{kin}}^D - \Phi_D \quad (4.4)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die Bindungsenergie nicht von der Austrittsarbeit der Probe abhängig ist. Die Austrittsarbeit des Detektors kann als konstant angenommen werden. Durch die Messung der Fermi-Kante einer metallischen Probe ist somit eine Kalibrierung der Bindungsenergieskala möglich. Dadurch kann das Fermi-Niveau auf einen Wert von 0 eV gesetzt werden und somit als Referenz dienen (siehe Abschnitt 4.2.4).

Das Funktionsprinzip einer PES-Messung ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Auf der linken Seite sind hier die Energieniveaus der Probe zu sehen, während im mittleren Teil das Verhältnis der Austrittsarbeiten von Probe und Detektor veranschaulicht wird. Auf der rechten Seite der Abbildung ist das resultierende Spektrum skizziert. Neben der Valenzband-Struktur und Rumpfniveau-Emissionen ist auch ein Untergrundsignal zu erkennen. Dieses entsteht durch inelastisch gestreute Elektronen und steigt mit zunehmender Bindungsenergie immer stärker an, bis es schließlich bei der Energie E_{Sek} einbricht, was als sogenannte Sekundärelektronenkante bezeichnet wird. Diese wird von Elektronen gebildet, die gerade genug kinetische Energie besitzen, um das Vakuumniveau E_{Vak} der Probe zu erreichen. Daher ist es möglich, aus der Lage der Sekundärelektronenkante die Austrittsarbeit der Probe zu bestimmen:

$$\Phi_P = E_{\text{Ph}} - E_{\text{Sek}} \quad (4.5)$$

In dieser Arbeit wurden die Austrittsarbeiten der Proben durch eine UPS-Messung bestimmt. Hierzu wurde die He I-Emissionslinie mit einer Energie von 21,22 eV verwendet. Zusätzlich wurde eine negative Bias-Spannung U_{UPS} von 4 bzw. 6 V angelegt, um

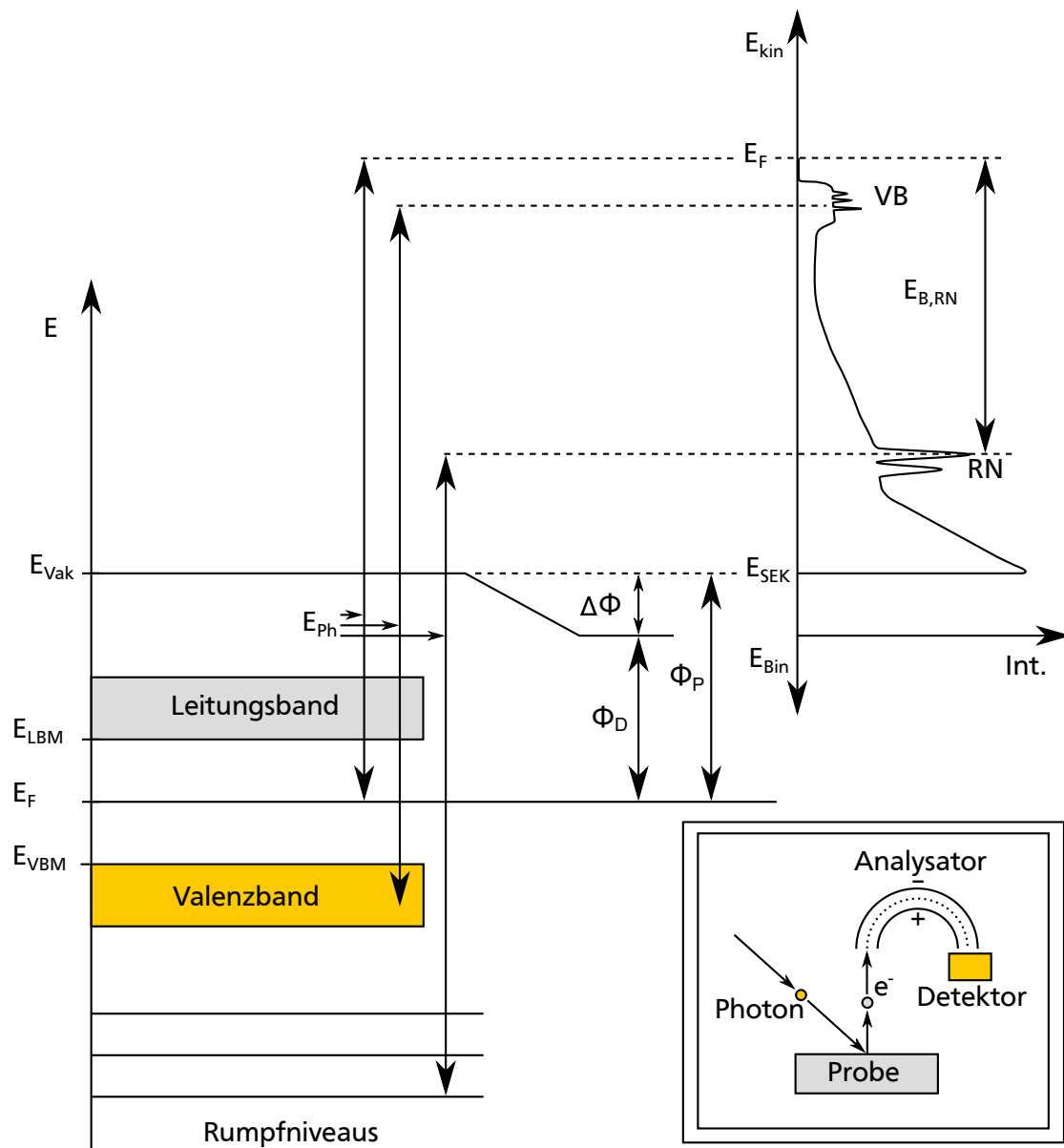


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse von der Photoelektronenemission bis zur Detektion der Elektronen. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: E_{vak} für Vakuumniveau, E_{LBM} für Energie des Leitungsband-Minimums, E_{VBM} für Energie des Valenzband-Maximums, E_{F} für Fermi-Energie, E_{ph} für Photonenenergie, Φ_{D} für Austrittsarbeit des Detektors, Φ_{P} für Austrittsarbeit der Probe, VB für Zustände im Valenzband, RN für Rumpfniveau-Zustände, E_{kin} für kinetische Energie, E_{Bin} für Bindungsenergie, E_{SEK} für Energie der Sekundärelektronenkante und $E_{\text{B,RN}}$ für Bindungsenergie der Rumpfniveau-Zustände.

eine höhere Anzahl an Elektronen zu detektieren und somit eine deutlichere Sekundärelektronenkante zu erhalten. Der Einfluss der Bias-Spannung auf die energetische Lage der Sekundärelektronenkante wird anschließend beim Kalibrieren der Daten neutralisiert (siehe Abschnitt 4.2.4).

XPS und UPS unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Anregungsenergie. Diese wiederum beeinflusst die kinetische Energie der Photoelektronen und somit auch deren mittlere freie Weglänge λ_e innerhalb der Probe. Wie weiter oben beschrieben, bilden inelastisch gestreute Elektronen den Untergrund in PE-Spektren und tragen somit nicht zu den charakteristischen Emissionen bei. Daher ist λ_e mit der Informationstiefe der PES verknüpft. Der Zusammenhang zwischen mittlerer freier Weglänge der Elektronen und deren kinetischer Energie ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass UPS-Messungen oberflächenempfindlicher sind als XPS-Messungen. Für eine kinetische Energie von 1486,6 eV für Al K_α -Strahlung ergibt sich eine mittlere freie Weglänge der Elektronen von bis zu 3 nm. In der Praxis führt dies zu einer maximalen Informationstiefe von ungefähr 10 nm (siehe Abschnitt 8.2).

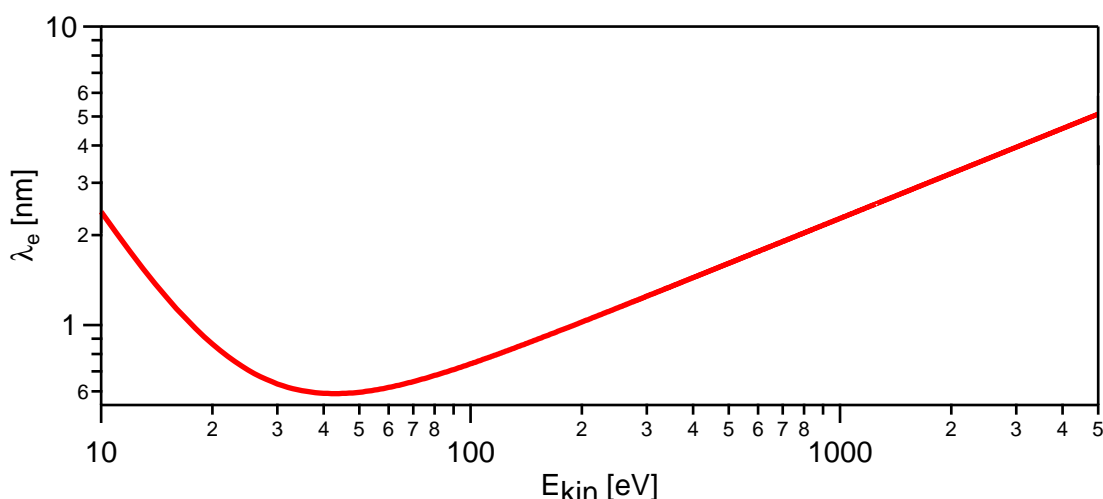


Abbildung 4.5: Mittlere freie Weglänge λ_e von Photoelektronen innerhalb eines Materials über deren kinetischer Energie. Diese Abhängigkeit wurde für anorganische Materialien nach Seah und Dench berechnet [202].

4.2.2 Chemische Charakterisierung von Oberflächen

Die Möglichkeit zur qualitativen chemischen Analyse von Materialien mittels PES beruht auf der Tatsache, dass sich die Elektronen eines Elementes in definierten Orbitalen aufhalten. Diese besitzen jeweils eine bestimmte Bindungsenergie, was zu charakteristischen Emissionslinien von Photoelektronen führt. Hierbei ist zu beachten, dass Emis-

sionen aus p-, d- und f-Orbitalen aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung in Dubletts aufspalten [203].

Die Bindungsenergien der Orbitale reagieren jedoch sensibel auf die chemische Umgebung, in der sich das betreffende Atom befindet. Besteht beispielsweise eine Bindung zu einem Element mit wesentlich höherer Elektronegativität, so werden Valenz-Elektronen vom zu betrachtenden Atom abgezogen. Dies hat eine geringere Elektronendichte um den Kern zur Folge, wodurch die Bindungsenergie der verbleibenden Elektronen ansteigt. Für das elektronegativere Element gilt das Gegenteil. Die Elektronendichte wird erhöht und die Bindungsenergie der Elektronen nimmt ab.

Dieser Effekt ist folglich auch im PE-Spektrum der Probe sichtbar und wird als chemische Verschiebung (engl. *chemical shift*) bezeichnet. Die Größe dieser Verschiebung ergibt sich aus der Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner [200]. Aus der energetischen Lage der Emissionslinien kann also auf den Oxidationszustand der Elemente geschlossen werden.

Es ist zu beachten, dass bei der PES nie der Grundzustand eines Materials gemessen werden kann, da durch die Emission eines Photoelektrons der elektronische Zustand der Probe ebenfalls verändert wird. Während des Emissionsprozesses wird ein Elektronenloch zurückgelassen, auf das das Material in verschiedener Art und Weise reagieren kann. Hierbei wird von sogenannten *final state* Effekten gesprochen [204].

Diese führen dazu, dass es neben den Hauptemissionslinien bei der PES auch sogenannte Satellitenstrukturen zu beobachten sind. Diese können beispielsweise durch die Anregung von Plasmonen, also kollektiven Schwingungen des Elektronengases, auftreten. Plasmonen können hierbei durch direkte Wechselwirkung mit den Photoelektronen oder zur Abschirmung des verbliebenen Lochs hervorgerufen werden [204]. Plasmonen-Satelliten sind vorwiegend in Metallen und hoch dotierten Halbleitern zu beobachten [205, 206].

Bei Verbindungen wie beispielsweise Metalloxiden kann es auch zu Wechselwirkungen zwischen Atomen unterschiedlicher Elemente kommen. Im Falle von Nickeloxid besteht die Möglichkeit, dass Ni 3d-Orbitale mit 2p-Zuständen der benachbarten Sauerstoffatome interagieren. Die Emission eines Ni 3d-Elektrons kann deshalb auch ein Elektronenloch am Liganden zur Folge haben, was sich wiederum auf die Positionen und Intensitätsverteilung der Linien im PE-Spektrum auswirkt [207].

Weitere *final state* Effekte können entstehen, wenn zwei Photoelektronen gleichzeitig angeregt werden. Das Photoelektron gibt dabei einen Teil seiner kinetischen Energie an ein zweites Elektron ab. Dieses wird entweder in einen unbesetzten gebundenen Zustand oder in einen ungebundenen Zustand oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Die dadurch entstehenden Emissionslinien sind im Vergleich zur Hauptemission zu höheren Bindungsenergien verschoben und werden als shake-up- bzw. shake-off-Satelliten bezeichnet [204]. Solche Satelliten sind häufig bei Übergangsmetallen und seltenen

Erden mit teilweise gefüllten d- bzw. f-Orbitalen zu beobachten und können ebenfalls durch den Oxidationszustand des Elementes beeinflusst werden [203].

Bei der Anregung einer Probe mit elektromagnetischer Strahlung werden neben den Photoelektronen auch sogenannte Auger-Elektronen emittiert. Diese entstehen durch Relaxation eines Elektrons aus einem Orbital niedrigerer Bindungsenergie in ein Orbital höherer Bindungsenergie, welches durch Photoemission unterbesetzt ist. Wird durch die frei gewordene Energie nun ein weiteres Elektron aus dem Festkörper emittiert, wird dies als Auger-Emission bezeichnet [197]. Daraus folgt, dass die kinetische Energie eines Auger-Elektrons unabhängig von der Anregungsenergie des Photoemissionsprozesses ist. Da an der Auger-Emission gleich zwei Atomorbitale beteiligt sind, reagieren Auger-Linien besonders empfindlich auf eine chemische Verschiebung.

Um dies zu quantifizieren, wurde von Wagner der sogenannte Auger-Parameter eingeführt, der sich aus der Differenz der kinetischen Energie einer Auger-Emission und Photoemission eines Elementes ergibt [208]. Um den Einfluss der Anregungsenergie zu kompensieren, wurde der Auger-Parameter von Gaarenstroom und Winograd modifiziert [209]. Dieser modifizierte Auger-Parameter ergibt sich wie folgt:

$$\alpha' = E_{\text{Bin,Auger}} - E_{\text{Bin,RN}} + E_{\text{Ph}} \quad (4.6)$$

Hierbei wird die Differenz der Bindungsenergien von Auger-Emission $E_{\text{Bin,Auger}}$ und Rumpfniveau-Emission $E_{\text{Bin,RN}}$ gebildet und die Anregungsenergie E_{Ph} addiert. Im Falle von ZnO kann hier beispielsweise die Zn $2p_{3/2}$ - sowie die Zn LMM-Emission verwendet werden (siehe Abschnitt 9.1).

4.2.3 Quantitative Analyse

Eine weitere Anwendung der PES ist die Bestimmung der oberflächennahen Zusammensetzung von Materialien. Hierzu werden die charakteristischen Emissionen der zu analysierenden Elemente verwendet. Diese werden zunächst untergrundkorrigiert und anschließend deren Intensität über die Bindungsenergie integriert. Folgende Abhängigkeit kann für die Intensität I_A einer spezifischen Emissionslinie des Elementes A angenommen werden:

$$I_A \propto \sigma_A \cdot \int_z N_A(x, y, z) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e \cos(\Theta)}\right) dz \quad (4.7)$$

Die Proportionalitätskonstante setzt sich dabei aus einem Gerätefaktor und aus geometrieabhängigen Größen zusammen. Des Weiteren ist σ_A der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation und $N_A(x, y, z)$ stellt die Dichte der Atome des Elementes A dar, wobei z die Koordinate in Richtung der Oberflächennormalen der Probe beschreibt. Der Winkel zwischen Oberflächennormalen und Analysator ist mit Θ angegeben.

Zur Bestimmung der relativen Elementzusammensetzung eines homogenen Materials werden sogenannte atomare Sensitivitätsfaktoren (ASF) verwendet. Diese sind gerätespezifisch und berücksichtigen sowohl die Proportionalität 4.7, als auch die Empfindlichkeit des Spektrometers im betreffenden Energiebereich [203]. Dadurch ergibt sich folgender Zusammenhang für den relativen Atomanteil des Elementes A, wobei die Variable i für alle relevanten Elemente steht:

$$n_A = \frac{(I_A/ASF_A)}{\sum_i (I_i/ASF_i)} \quad (4.8)$$

Bei dieser Art der Stöchiometriebestimmung wird typischerweise ein systematischer Fehler zwischen 5 und 20 % angenommen [203, 210]. Es soll außerdem darauf hingewiesen werden, dass verschiedene Emissionslinien, je nach Bindungsenergie der Elektronen, eine unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit besitzen. Eine Anreicherung eines Elementes an der Oberfläche kann dadurch das Messergebnis stark beeinflussen. Generell können, aufgrund der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen, keine Aussagen über die Zusammensetzung des Probenvolumens getroffen werden.

Eine weitere quantitative Anwendung der PES ist die Dickenbestimmung von sehr dünnen Schichten. Hierzu wird sowohl die Intensität einer Emissionslinie des unbedeckten Substrats I_{Sub}^0 , als auch deren Intensität nach Deposition der zu charakterisierenden Schicht I_{Sub}^d benötigt. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ergibt sich folgender Zusammenhang [211]:

$$\frac{I_{\text{Sub}}^d}{I_{\text{Sub}}^0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_e \cdot \sin(\Theta)}\right) \quad (4.9)$$

Am schwierigsten zugänglich ist hierbei die mittlere freie Weglänge λ_e . Diese hängt von der kinetischen Energie der zu betrachtenden Elektronen, sowie von den Materialeigenschaften des verwendeten Kontaktmaterials ab. Dabei sind die Bandlücke, das Atomgewicht, die Anzahl der Valenz-Elektronen, sowie die Dichte des Materials zu nennen. Diese Art der Schichtdickenbestimmung wurde im Folgenden verwendet, wenn die Depositionsrate eines Materials nicht bekannt und eine Profilometrie-Messung nicht

möglich war. Die mittlere freie Weglänge wurde dabei nach den theoretischen Betrachtungen von Tanuma *et al.* abgeschätzt [212, 213].

4.2.4 Kalibration und Auswertung der PES-Daten

Zur Kalibration der PES-Messungen wurden die Cu 2p_{3/2}- und Ag 3d_{5/2}-Rumpfniveau-Emissionen sowie die Ag-Fermi-Kante verwendet. Hierzu wurden metallische Cu- und Ag-Proben an jedem Messtag durch den Beschuss von Ar-Ionen gereinigt und mit PES charakterisiert. Die Bindungsenergien der Metallstandards wurde so gewählt, dass ein möglichst großer Bereich der Energieskala abgedeckt werden kann. Dies dient dazu, Parallelverschiebungen und Stauchungen bzw. Streckungen des Spektrums, hervorgerufen durch den Messaufbau, auszugleichen.

Die gemessenen Bindungsenergien wurden mit Werten aus der Literatur verglichen und die Spektren entsprechend der Differenz korrigiert. Als Literaturwerte wurden $E_{\text{Bin}}^{\text{Cu } 2p} = 932,67 \text{ eV}$ und $E_{\text{Bin}}^{\text{Ag } 3d} = 368,26 \text{ eV}$ verwendet [203] sowie $E_F = 0 \text{ eV}$ angenommen. Die Energiebereiche zwischen den Standards wurden linear interpoliert bzw. der Bereich höherer Bindungsenergien als Cu 2p_{3/2} linear extrapoliert. Dies ist beispielhaft in Abbildung 4.6 dargestellt. Hier ist der Korrekturwert über dem Mittelwert der Bindungsenergie des jeweiligen Spektrums aufgetragen. Die roten Kreise symbolisieren die drei gemessenen Standardwerte, während die schwarzen Kreuze für die zu verschiebenden Spektren stehen.

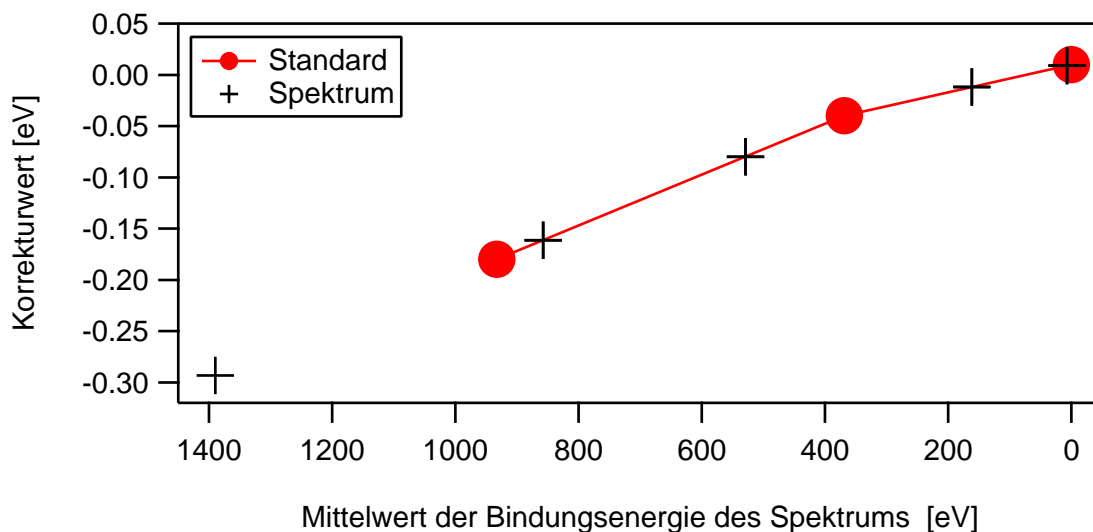


Abbildung 4.6: Beispiel einer Energiekalibrierung mit Hilfe der Cu 2p_{3/2}- und Ag 3d_{5/2}-Rumpfniveau-Emissionen sowie der Ag-Fermi-Kante. Der zu verwendende Korrekturwert ist über dem Mittelwert der Bindungsenergie für die jeweiligen Detailspektren aufgetragen.

Zur Kalibration und Auswertung der PES-Daten wurde das Programm Igor Pro von WaveMetrics verwendet. Nach dem Einladen der Daten und Durchführung der Kalibration wurden zunächst die Bindungsenergie der charakteristischen Emissionslinien bestimmt. Hierzu wurde eine Gauß-Funktion an deren Maximum angepasst. Üblicherweise wird vor Bestimmung des Maximums zunächst der unspezifische Untergrund von den Spektren abgezogen. Für relativ simple Spektren mit wenigen Komponenten, wie sie beispielsweise im Falle der O 1s-Emission erhalten werden, wurde jedoch kein signifikanter Unterschied zu den Rohdaten festgestellt. Bei komplexeren Spektren wie dem der Co 2p-Emission gestaltet sich jedoch die Untergrundsubtraktion als schwierig. Mitunter starke Veränderungen in der Form der Spektren wurden hier beobachtet. Da die Ungenauigkeit, die durch die Untergrundsubtraktion in die Bestimmung der Maxima eingebracht wird, größer angenommen wird als der Einfluss des Untergrunds selbst, wurden deshalb in dieser Arbeit alle Maxima an unkorrigierten Spektren bestimmt.

Zur Bestimmung der atomaren Zusammensetzung musste jedoch der Untergrund von den Spektren subtrahiert werden. Je nach Komplexität des Spektrums wurde hierzu eine Korrektur nach Shirley oder Tougaard durchgeführt [214, 215]. Anschließend wurden die Intensitäten der Emissionslinien unter Auswahl geeigneter Grenzen integriert. Die integrierten Intensitäten konnten anschließend zur Berechnung von Stöchiometrie und Schichtdicke verwendet werden (siehe Abschnitt 4.2.3).

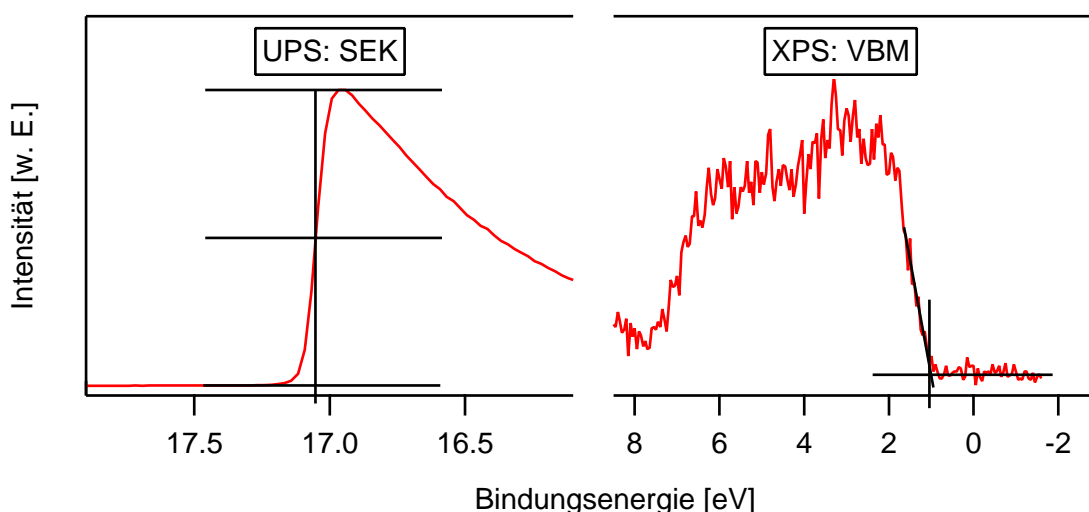


Abbildung 4.7: Veranschaulichung der Auswertungsverfahren von UPS-Sekundärelektronenkanten (links) und XPS-Valenzband-Maxima (rechts).

Um die Bindungsenergien von Valenzband-Maxima zu erhalten, wurde in dieser Arbeit eine lineare Extrapolation der Valenzband-Kante durchgeführt. Des Weiteren wurde eine horizontale Linie in den Untergrund unterhalb der Valenzband-Struktur gelegt. Aus dem Schnittpunkt beider Geraden ergibt sich somit ein Wert für das Valenzband-

Maximum. Die Auswertung wurde für XPS- und UPS-Messungen nach demselben Verfahren durchgeführt.

Die Bestimmung der Bindungsenergie von Sekundärelektronenkanten geschah mit Hilfe eines Flächenabgleichs. Zur Auswertung von Fermi-Kanten wurde nach demselben Prinzip verfahren. In Abbildung 4.7 sind Beispiele für die beiden Methoden gezeigt.

4.2.5 Grenzflächenanalyse

Zur Analyse der Bandanpassung und Grenzflächeneigenschaften zwischen zwei Materialien können sogenannte Grenzflächenexperimente, mit Hilfe der PES, durchgeführt werden. Das zugrundeliegende Verfahren wurde für Halbleiter-Heterogrenzflächen von Waldrop *et al.* bereits 1985 vorgestellt und wird häufig als Kraut-Methode bezeichnet [216, 217]. Grenzflächenexperimente werden in der Regel *in-situ*, also ohne Unterbrechen der UHV-Bedingungen durchgeführt. Hierzu wird zunächst ein definiertes, kontaminationsfreies Material als Substrat benötigt. Dieses kann direkt vor dem Experiment innerhalb eines integrierten Systems hergestellt werden (siehe Abschnitt 5.1). Eine weitere Möglichkeit ist es, ein *ex-situ* Substrat in UHV-Bedingungen zu überführen und dieses anschließend von Verunreinigungen wie z. B. Kohlenstoff zu befreien. Dies kann durch eine Sauerstoffplasmabehandlung oder durch Heizen in Sauerstoff erfolgen.

An dem so präparierten Substrat wird nun zunächst eine Charakterisierung via XPS durchgeführt. Hierbei muss die Energie des Valenzband-Maximums $E_{\text{VBM}(\text{Sub})}$, sowie die energetische Lage einer materialspezifischen Emissionslinie $E_{\text{Ems}(\text{Sub})}$ bestimmt werden. Die dadurch gewonnene Energiedifferenz $\Delta E_{\text{Sub}} = E_{\text{Ems}(\text{Sub})} - E_{\text{VBM}(\text{Sub})}$ kann im Allgemeinen als ein charakteristischer und konstanter Wert für ein definiertes Material angenommen werden.

Im Anschluss daran wird eine dünne Schicht des jeweiligen Kontaktmaterials auf das Substrat abgeschieden. Danach erfolgt eine erneute XPS-Charakterisierung. Diese beiden Schritte werden solange wiederholt, bis keine Emission des Substrats nachweisbar ist und die Emissionen des Kontaktmaterials einen nach Möglichkeit stabilen Wert erreicht haben [33]. Dies ist typischerweise nach einer Schichtdicke von ca. 10 nm zu erwarten.

Aus der Energie des Valenzband-Maximums des Kontaktmaterials $E_{\text{VBM}(\text{Kon})}$ und einer zugehörigen Emissionslinie $E_{\text{Ems}(\text{Kon})}$ kann nun, analog zum Substrat, erneut eine Energiedifferenz $\Delta E_{\text{Kon}} = E_{\text{Ems}(\text{Kon})} - E_{\text{VBM}(\text{Kon})}$ bestimmt werden. Für Messungen, bei denen sowohl Substrat-Emissionen, als auch Signale des Kontaktmaterials zu sehen sind, stellt sich die Valenzband-Struktur als eine Überlagerung der Emissionen beider Materialien dar. Ein definiertes Valenzband-Maximum kann daher nicht bestimmt werden. Die Emis-

sionen der tieferliegenden Orbitale sind jedoch nur in Ausnahmefällen von einer solchen Überlagerung betroffen. Wird nun die Entwicklung der Orbital-Bindungsenergien über die Schichtdicke verfolgt, kann unter Berücksichtigung der Energiedifferenzen ΔE_{Sub} und ΔE_{Kon} die Position des Valenzband-Maximums beider Materialien während des gesamten Grenzflächenexperiments bestimmt werden. Eine schematische Darstellung für dieses Verfahren ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Diese kann in drei Bereiche unterteilt werden. Auf der linken Seite ist der Zustand der Probe veranschaulicht, mit von unten nach oben zunehmenden Schichtdicken. In der Mitte sind, in analoger Reihenfolge, die zu erwartenden XPS-Spektren beider Materialien dargestellt. Auf der rechten Seite ist das Ergebnis eines vollständigen und idealisierten Grenzflächenexperiments gezeigt.

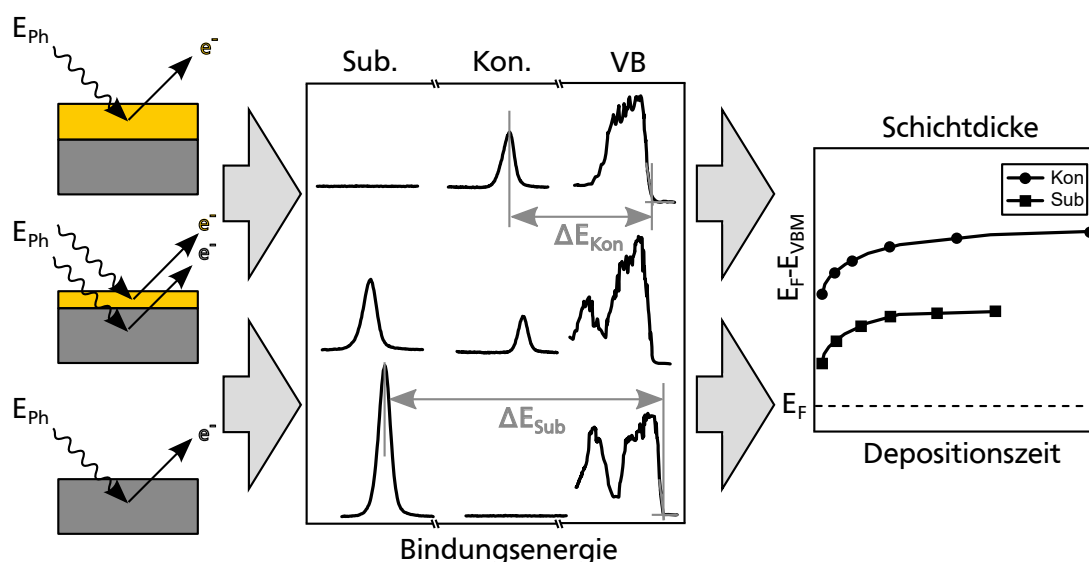


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Ablaufs eines Grenzflächenexperiments. Auf der linken Seite ist der Photoemissionsprozess mit von unten nach oben zunehmender Schichtdicke gezeigt. Im mittleren Teil sind beispielhaft die resultierenden Emissionen für Rumpfniveau- sowie Valenzband-Zustände für Substrat und Kontaktmaterial dargestellt. Auf der rechten Seite ist die Entwicklung der Valenzband-Maxima beider Materialien über der Depositionszeit bzw. der Schichtdicke des Kontaktmaterials für ein vollständiges Grenzflächenexperiment aufgetragen.

Ein solches Experiment kann Aufschluss über die Verbiegungen der Valenzbänder von Substrat- und Kontaktmaterial, sowie über eine eventuelle Valenzband-Diskontinuität an der Grenzfläche geben. Ist die Bandlücke beider Materialien bekannt, kann dies analog auch für das Leitungsband bestimmt werden. Zusätzliche UPS-Messungen am unbeschichteten Substrat, sowie nach der letzten Schichtabscheidung können Aufschluss über die Austrittsarbeiten der beiden Materialien geben. Hieraus kann, sofern vorhanden, die Größe eines Grenzflächendipols bestimmt werden.

Durch Kombination der genannten Informationen kann ein sogenanntes Banddiagramm erstellt werden. Ein Beispiel für ein solches Diagramm ist in Abschnitt 7.1.3 gezeigt.

4.3 Leitfähigkeits- und Hall-Messung

Die elektrische Charakterisierung der Materialien wurde ausschließlich auf Glas- bzw. Quarzglassubstraten durchgeführt. Hierzu standen zwei unterschiedliche Messaufbauten zur Verfügung. Wenn möglich, wurden die Proben zunächst mit einem linearen Vierpunkt-Aufbau vermessen [218], dessen Messprinzip sowie Ersatzschaltbild in Abbildung 4.9 schematisch dargestellt sind.

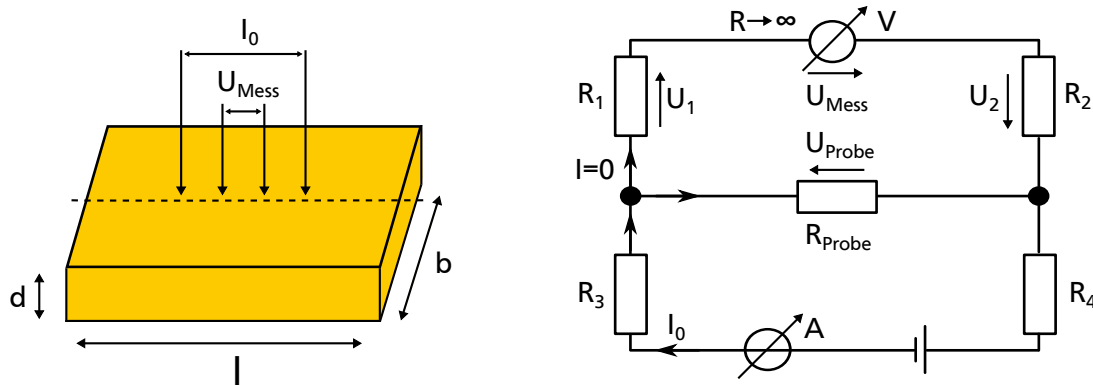


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse eines linearen Vierpunkt-Aufbaus (links) und dem zugehörigen Ersatzschaltbild (rechts). Durch den hohen Innenwiderstand des Spannungsmessgerätes fließt in der oberen Masche ein zu vernachlässigend kleiner Strom. Daraus folgt, dass der eingepreßte Strom nur durch die Probe fließt. Des Weiteren fällt über den Widerständen R_1 und R_2 keine Spannung ab, wodurch die gemessene Spannung der über der Probe abfallenden Spannung entspricht.

Zur Kontaktierung wurden vier gefederte Gold-Messspitzen auf die Oberfläche der Proben abgesenkt, welche an einen Multimeter des Typs Keithley SourceMeter 2400 angeschlossen waren. Durch Einprägen eines Stromes I_0 und Messung der resultierenden Spannung U_{Mess} konnten so die spezifischen Widerstände der dünnen Schichten nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot d \cdot \frac{U_{\text{Mess}}}{I_0} \quad (4.10)$$

Diese Gleichung unterliegt der Annahme, dass sowohl die Schichtdicke d als auch der Abstand zwischen den Goldkontakten wesentlich geringer als die laterale Ausdehnung

der Probe ist. Die Messungen wurden zunächst an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt. Es bestand jedoch auch die Möglichkeit, temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen.

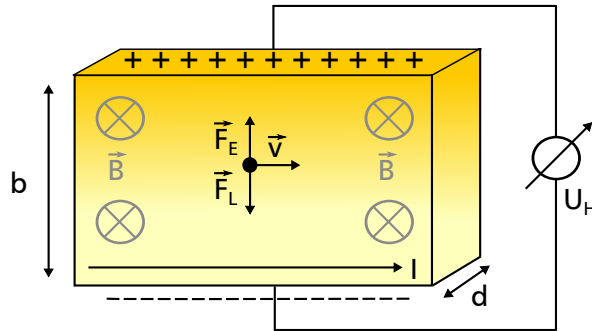


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Prinzips einer Hall-Messung.

Für komplexere Experimente stand des Weiteren ein Aufbau für Hall-Messungen zur Verfügung [22, 218]. Der Hall-Effekt tritt auf, wenn sich ein stromdurchflossener Festkörper in einem Magnetfeld B befindet. Dieses übt auf die fließenden Ladungsträger eine ablenkende Kraft aus, welche als Lorentzkraft \vec{F}_L bezeichnet wird und senkrecht zu Magnetfeld sowie Stromfluss wirkt. Eine schematische Zeichnung des Hall-Effektes ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Lorentzkraft ergibt sich über folgende Beziehung:

$$\vec{F}_L = q \vec{v} \times \vec{B} \quad (4.11)$$

Hierbei ist q die Ladung und \vec{v} die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger. Da Ladungen mit unterschiedlichem Vorzeichen in gegensätzliche Richtungen abgelenkt werden, baut sich ein elektrisches Feld \vec{E} auf, um die Wirkung des Magnetfeldes zu kompensieren. Durch dieses elektrische Feld baut sich die sogenannte Hall-Spannung U_H über die Breite b des Festkörpers auf. Unter den Annahmen, dass der Stromfluss in x-Richtung stattfindet und sich das Magnetfeld in z-Richtung auswirkt sowie der Voraussetzung, dass der Strom nur von einer Ladungsträgerart getragen wird, gilt folgender Zusammenhang:

$$E_y = \frac{U_H}{b} = \frac{1}{nq} j_x B_z = R_H j_x B_z = R_H \frac{IB_z}{bd} \quad (4.12)$$

Unter Kenntnis der Schichtdicke d und des eingepprägten Stroms I ergibt sich hieraus

eine Gleichung für die Hall-Konstante:

$$R_H = \frac{d}{B_z} \cdot \frac{U_H}{I} \quad (4.13)$$

Die Hall-konstante kann außerdem in Abhängigkeit der Mobilitäten für Elektronen μ_e und Löcher μ_h und deren Ladungsträgerkonzentration n_e und n_h ausgedrückt werden:

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} \quad (4.14)$$

Folgende Beziehung zwischen Ladungsträgerkonzentration n und Mobilität μ ist ebenfalls bekannt:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (4.15)$$

Durch Messung der Hall-Spannung bei konstantem Strom und Magnetfeld, sowie durch Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit σ können folglich Mobilität und Ladungsträgerkonzentration berechnet werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Hall-Beweglichkeit mit einem Streufaktor modifiziert werden muss, um die Drift-Beweglichkeit zu erhalten. Des Weiteren wird erneut die Annahme getroffen, dass der Stromfluss überwiegend von einer Ladungsträgerart bestimmt wird.

Im dem verwendeten Aufbau werden Leitfähigkeits- und Hall-Messungen in der van der Pauw-Geometrie durchgeführt [219]. Außerdem ist es möglich, Messungen bei variabler Temperatur und unter verschiedenen Gasatmosphären durchzuführen [65]. Hierdurch kann im Falle von Oxiden beispielsweise der Einfluss von Sauerstoffleerstellen auf die elektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten untersucht werden.

4.4 Transmissions-Spektroskopie

Zur optischen Charakterisierung von halbleitenden Materialien, insbesondere im Hinblick auf die Bandlücke E_G der Materialien, wurde in dieser Arbeit die UV/VIS/NIR-Transmissions-Spektroskopie verwendet. Die Messungen wurden mit einem Lambda 900 Spektrometer des Herstellers Perkin Elmer ohne Verwendung einer Ulbricht-Kugel durchgeführt. Diffus gestreutes Licht wurde daher nicht mitberücksichtigt. Eine schematische Skizze des Messaufbaus ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Als Lichtquellen

wurden eine Deuterium-Lampe zur Erzeugung des UV-Spektrums, sowie eine Halogenlampe für den VIS/NIR-Bereich verwendet. Die Auswahl der Lampe geschieht über einen beweglichen Spiegel. Anschließend durchläuft das Licht einen Filter und zwei Monochromatoren, um die gewünschte Wellenlänge zu erhalten. Die monochromatisierte Strahlung trifft dann auf die Probe und der transmittierte Anteil kann schließlich detektiert werden. Zur Detektion im UV/VIS-Bereich wurde ein Photoelektronenvervielfacher verwendet. Für das NIR-Spektrum stand hingegen ein Peltier-gekühlter PbS-Detektor zur Verfügung.

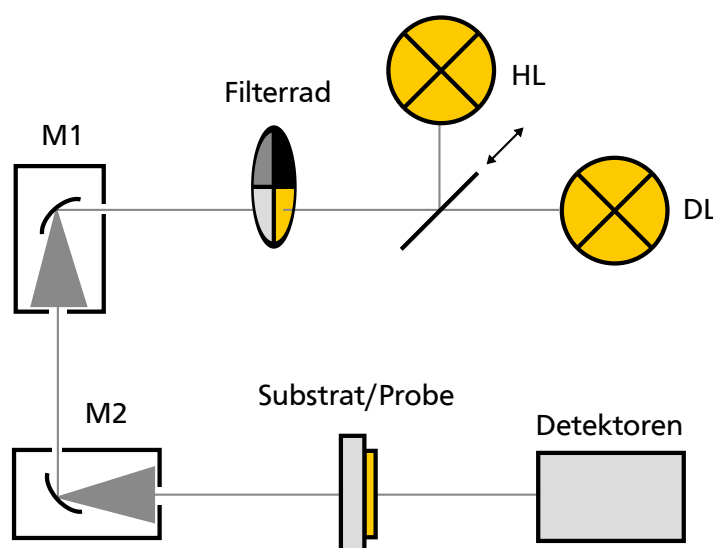


Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau der UV/VIS/NIR-Transmissions-Spektroskopie. Die Abkürzungen HL und DL stehen für Halogenlampe und Deuterium-Lampe. Die beiden Monochromatoren sind mit M1 und M2 gekennzeichnet.

In der Praxis wurde zunächst ein unbeschichtetes Substrat als Referenz vermessen, um den Einfluss des Gerätes und die Absorption des Glases sowie die Reflexion an dessen Oberfläche zu bestimmen. Die anschließende Messung des beschichteten Substrats ergibt dann, unter Berücksichtigung der Referenzmessung, die Transmission des Schichtmaterials. Dabei ist zu beachten, dass die Reflexion, vor allem an den Grenzflächen zwischen Substrat und Schicht sowie zwischen Schicht und Luft, vernachlässigt wird. Bei der Bestimmung der optischen Bandlücke spielt dies jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Die Messungen wurden in der Regel in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 2500 nm durchgeführt. Dies entspricht einem Energieintervall von in etwa 0,5 bis 5 eV und deckt somit alle Bandlückenenergien der verwendeten Materialien ab. In diesem Messbereich findet ein Monochromator- und Detektorwechsel statt, was häufig zu einem Messartefakt bei der zugehörigen Wellenlänge führt. Dadurch kommt es zu einem Sprung im

Spektrum, der jedoch bei der Bestimmung der Bandlücke in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann.

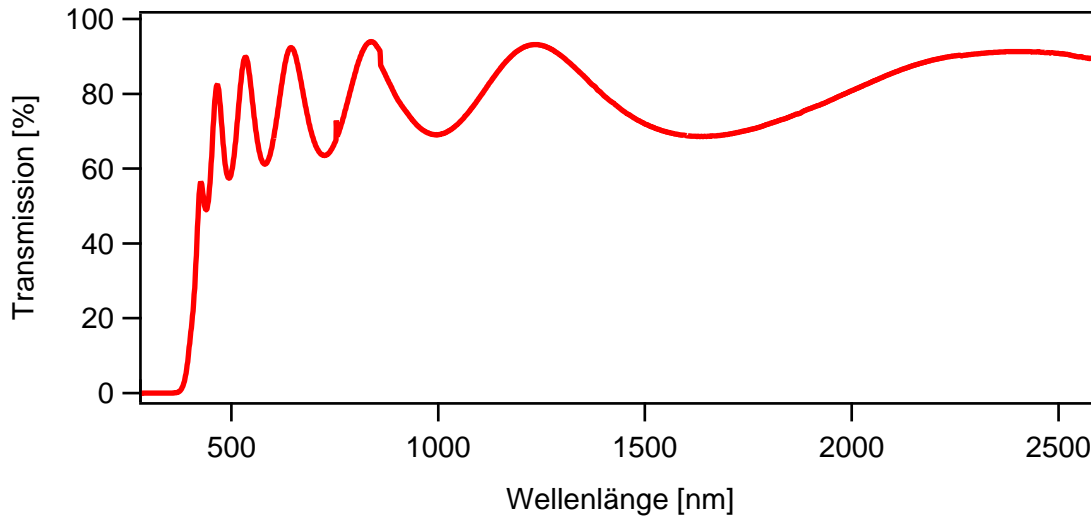


Abbildung 4.12: Beispielhafte Darstellung des Transmissions-Spektrums einer Bi_2O_3 -Probe aufgetragen über der Wellenlänge.

In Abbildung 4.12 ist beispielhaft das Transmissions-Spektrum einer Bi_2O_3 -Probe gezeigt. Anhand des Spektrums können verschiedene Effekte beobachtet werden. Bei Wellenlängen oberhalb der Bandlücke sind im Transmissions-Spektrum häufig Oszillationen zu beobachten. Diese treten auf, wenn die Schichten eine geringe Rauigkeit aufweisen und die Schichtdicke im Bereich der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts liegt. Durch Reflexion an den Grenzflächen zwischen Substrat und Schicht sowie zwischen Schicht und Luft entsteht ein Interferenzmuster, dass sich in Form von Oszillationen im Spektrum bemerkbar macht. Durch Bestimmung der Wellenlänge zweier aufeinander folgender Maxima λ_m und λ_{m+1} kann unter Kenntnis des Brechungsindex n des Schichtmaterials die Schichtdicke d berechnet werden:

$$d = \frac{\lambda_m \cdot \lambda_{m+1}}{2(\lambda_m - \lambda_{m+1}) \cdot n} \quad (4.16)$$

Mit dem Einsetzen der Bandlücke kommt es zu einem starken Einbruch in der Transmission. Wie steil das Spektrum abfällt, hängt mit der Art des Übergangs zusammen. Für eine direkte Bandlücke ist ein wesentlich steilerer Abfall zu erwarten als für einen indirekten Übergang. Um die Größe der Bandlücke bestimmen zu können, wird zunächst der Absorptionskoeffizient α nach folgender Beziehung aus der Transmission berechnet:

$$\alpha = -d \cdot \ln(T) \quad (4.17)$$

Wie bereits erwähnt wird hierbei die Reflexion vernachlässigt. Um einen Wert für die Bandlückenenergie zu erhalten, werden in der Literatur meist sogenannte Tauc-Plots verwendet, die auf folgendem Zusammenhang beruhen [108, 220]:

$$\alpha \cdot h\nu = A(h\nu - E_G)^r \quad (4.18)$$

Hierbei beschreibt A eine energieunabhängige Konstante, die von der Übergangswahrscheinlichkeit abhängt. Der Index r hängt von der Art des Übergangs ab und nimmt für erlaubte direkte bzw. erlaubte indirekte Übergänge einen Wert von 2 bzw. 1/2 an. In Abbildung 4.13 sind der Absorptionskoeffizient sowie der Tauc-Plot für einen erlaubten direkten Übergang, berechnet aus dem Transmissions-Spektrum in Abbildung 4.12, dargestellt. Bei diesen Auftragungen sind vor allem die Größenordnungen der y-Achse zu beachten. Für einen direkten Übergang bewegt sich der Absorptionskoeffizient in der Regel im Bereich von 10^5 cm^{-1} , wohingegen für eine indirekte Bandlücke Werte in der Größenordnung von 10^3 cm^{-1} zu erwarten sind. Für die dargestellte Messung ist es also sinnvoll einen Tauc-Plot für einen direkten Übergang zu verwenden. Die Größe der Bandlücke kann dann, wie dargestellt, über eine lineare Extrapolation der Absorptionskante bestimmt werden.

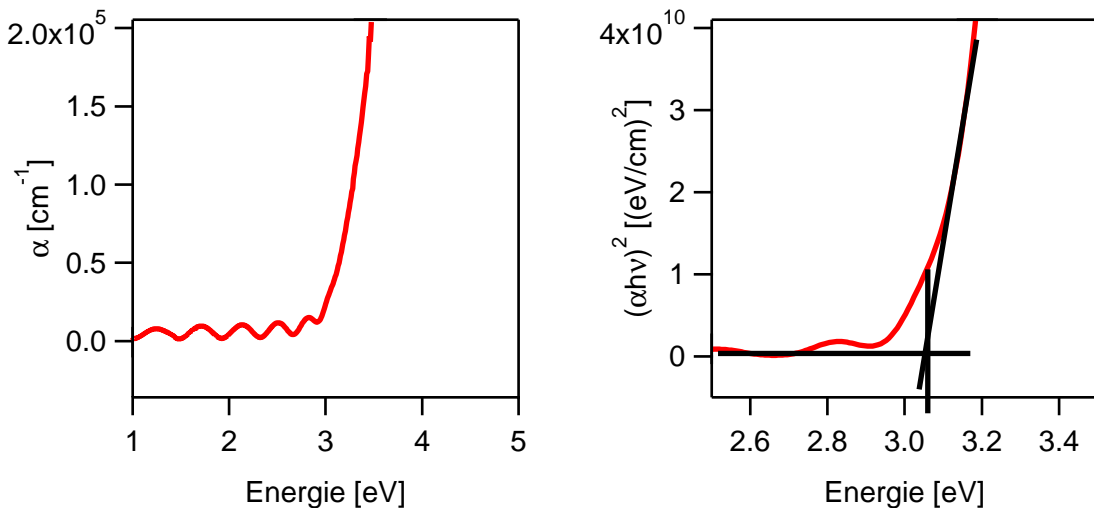


Abbildung 4.13: Auf der linken Seite ist die Darstellung des Absorptionskoeffizienten einer Bi_2O_3 -Probe über der Photonenenergie gezeigt. Rechts ist der zugehörige Tauc-Plot für einen direkten Übergang aufgetragen.

Die Breite der Absorptionskante bzw. deren Übergang in den Bereich mit einer Transmission nahe null kann stark von Defekten im Material beeinflusst werden. Zustände nahe der Bandkanten erlauben auch Übergänge mit einer geringeren Energie als die der

Bandlücke. Diese Zustände werden auch als Urbach-Ausläufer bezeichnet und sind insbesondere in amorphen Materialien zu beobachten. Eine verbreiterte Absorptionskante erschwert ebenfalls die Auswertung der Bandlücke mittels Tauc-Plot, da der lineare Bereich weniger stark ausgeprägt ist. Je nach Wahl der y-Achsenkala werden dann sehr unterschiedliche Werte für die Größe der Bandlücke erhalten. Um trotzdem eine gewisse Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden in dieser Arbeit bei Tauc-Plots die Skalen der y-Achsen für ein Material einheitlich gewählt.

4.5 Bestimmung von J/U-Kennlinien am Solar-Simulator

Viele der essenziellen Charakteristika einer Solarzelle wie beispielsweise dem Wirkungsgrad η und der Leistung P sind über die Messungen einer Strom-Spannungs-Kennlinie (I/U-Kennlinie) zugänglich. Um Zellen unterschiedlicher Geometrie besser vergleichen zu können, wird der Strom meist auf die Fläche des Bauteils normiert, wodurch eine Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (J/U-Kennlinie) erhalten wird.

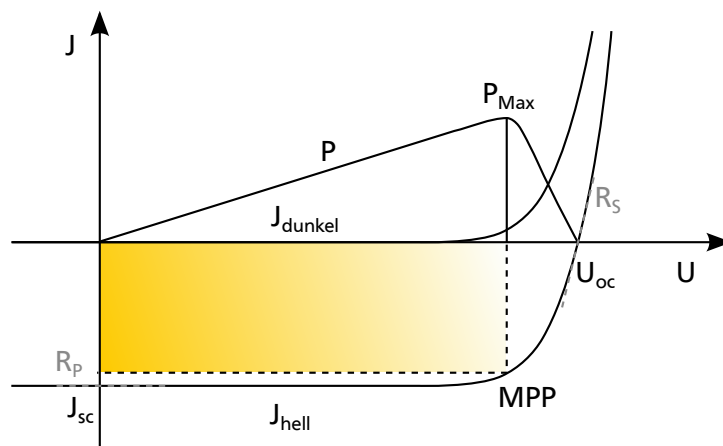


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der J/U-Kennlinie einer Solarzelle. Die Verläufe von Dunkel- und Hell-Kennlinie sowie der Leistungsdichte sind aufgetragen. Des Weiteren werden die charakteristischen Kenngrößen der Solarzelle gezeigt.

Die Solarzellen werden in der Regel sowohl im Dunklen als auch unter Beleuchtung vermessen. Als Strahlungsquelle dient hierbei ein Solar-Simulator, der das Sonnenspektrum nachahmen soll. Dazu wird ein AM1,5G-Normspektrum [52] mit einer Leistungsdichte von $P_{op} = 1000 \text{ W m}^{-2}$ verwendet. Hell- und Dunkel-Kennlinie einer Solarzelle sind in Abbildung 4.14 schematisch dargestellt und lassen sich im Idealfall durch die

Diodengleichung beschreiben [43]:

$$J(U) = J_0 \left(e^{\frac{qU}{k_B T}} - 1 \right) - J_{ph} \quad (4.19)$$

Hierbei steht J_0 für die Sperrsättigungsstromdichte und q für die Ladung. Die thermische Energie ergibt sich aus dem Produkt der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T . Die Photostromdichte J_{ph} beschreibt den Betrag, um den die Hell-Kennlinie gegenüber der Dunkel-Kennlinie verschoben ist.

Aus der J/U-Kennlinie können nun wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung der Solarzelle gewonnen werden. Zuerst sind hier die Kurzschlussstromdichte J_{sc} und die offene Klemmspannung U_{oc} zu nennen. Die Kurzschlussstromdichte wird unter der Bedingung bestimmt, dass die Solarzelle ohne Lastwiderstand kurzgeschlossen ist und somit keine Spannung anliegt. Die offene Klemmspannung beschreibt analog die Spannung, bei der trotz Beleuchtung kein Strom durch die Solarzelle fließt. In der J/U-Kennlinie können diese beiden Werte am Schnittpunkt mit der y- bzw. x-Achse abgelesen werden. In Abbildung 4.14 ist ebenfalls der Verlauf der elektrischen Leistungsdichte P_{el} dargestellt. Daraus ergibt sich folglich auch der Punkt maximaler Leistungsdichte MPP (engl. *maximum power point*). Die bereits beschriebenen Werte führen zum sogenannten Füllfaktor FF. Dieser beschreibt, wie stark die gemessene Kennlinie einem rechtwinkligen Verlauf entspricht und ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$FF = \frac{MPP}{J_{sc} U_{oc}} \quad (4.20)$$

Wird zusätzlich die eingestrahlte optische Leistungsdichte in Betracht gezogen, führt dies zu einer der wichtigsten Kenngrößen der Solarzelle, dem Wirkungsgrad. Dieser beschreibt, in welchem Maße das Bauteil in der Lage ist, die Leistung des Lichtes in elektrische Leistung umzuwandeln und ergibt sich durch folgende Gleichung:

$$\eta = \frac{P_{el,max}}{P_{op}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot U_{oc}}{1000 \frac{W}{m^2}} \quad (4.21)$$

Des Weiteren können aus der J/U-Kennlinie Informationen über Serienwiderstand R_s und Parallelwiderstand R_p des Bauteils gewonnen werden. In den Serienwiderstand gehen alle Schicht- und Kontakt- sowie Leiterwiderstände ein [43]. Im Parallelwiderstand hingegen vereinigen sich Rekombinationsverluste an den diversen Grenzflächen der Solarzelle, sowie Verluste durch Leckströme, die über leitfähige Pfade zwischen Front- und

Rückkontakt fließen [43]. Die beiden Widerstände sind im Ersatzschaltbild der Solarzelle in Abbildung 4.15 dargestellt und können über folgende Beziehungen beschrieben werden:

$$R_S \approx \frac{dU}{dJ}_{(J=0)} \quad \text{und} \quad R_P \approx \frac{dU}{dJ}_{(U=0)} \quad (4.22)$$

Die Widerstände können also näherungsweise durch Bestimmung der Steigung der J/U -Kennlinie in den Schnittpunkten mit der x - bzw. y -Achse erhalten werden (siehe Abbildung 4.14) [221]. Dies macht deutlich, dass Serien- und Parallelwiderstand einen entscheidenden Einfluss auf den Füllfaktor einer Solarzelle besitzen, da die Steigung in den Achsenabschnitten maßgeblich für die Form der J/U -Kennlinie im vierten Quadranten des Koordinatensystems ist.

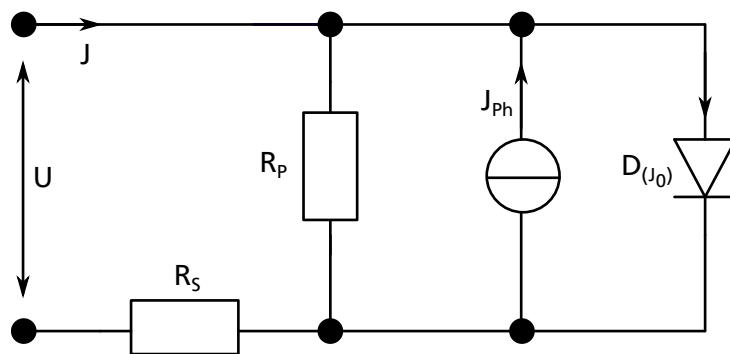


Abbildung 4.15: Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Das Bauteil wird hierbei als Kombination einer Stromquelle und einer Diode mit Serien- und Parallelwiderstand dargestellt.

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit Hilfe eines Solarsimulators der Firma LOT-Oriel durchgeführt. Dieser verwendet eine 300 W Xenon-Lampe als Lichtquelle. Um das gewünschte AM1,5G Spektrum zu erhalten, ist ein spezieller Filter verbaut. Über einen Keithley SourceMeter 2400 konnte eine externe Spannung an die Solarzellen angelegt und schrittweise variiert werden. Dieses ist ebenfalls in der Lage, den jeweiligen über die Solarzelle fließenden Strom zu messen.

4.6 Sonstige Methoden

- **Profilometrie:** Für Schichten mit einer Dicke größer als etwa 15 nm wurde die Schichtdicke mit Hilfe von Profilometrie bestimmt. Durch das Fixieren der Proben auf dem Probenträger wird ein schmaler Rand des Substrates von einer Maske

während des Abscheideprozesses geschützt. Die dadurch entstehende Kante kann mit Hilfe der Diamantnadel eines Profilometers abgetastet werden. Somit ist es möglich, die Schichtdicke an den Rändern der Probe zu bestimmen. An jeder verfügbaren Kante wurden zwei bis drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert der Ergebnisse gebildet. Hierbei ist zu beachten, dass es bei den Einzelmessungen zu Abweichungen zwischen etwa 10 und 20 % kommen kann. Diese inhomogenen Schichtdicken sind zum einen mit dem ungleichmäßigen Abtrag der Targets (*race track*) und zum andern, im Falle der mit Ko-MKZ abgeschiedenen Schichten, durch die fehlende Probenrotation zu begründen (siehe Abschnitte 4.1 und 5.2). In dieser Arbeit wurde ein Dektak XT Profilometer der Firma Bruker verwendet.

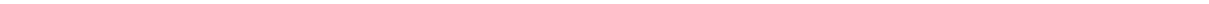
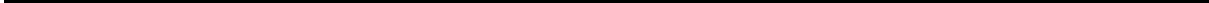
- **Röntgendiffraktometrie (XRD):** Die Röntgendiffraktometrie (XRD) soll hier nicht im Detail beschrieben werden, da ein Großteil der Proben in einer amorphen Phase vorlagen. Eine Charakterisierung mit XRD erbrachte deshalb nur in wenigen Fällen zusätzliche Informationen. Für die durchgeführten XRD-Messungen wurde die Θ - 2Θ -Geometrie verwendet [222]. Hieraus konnten Kenntnisse über die Kristallstruktur sowie über die Texturierung der Schichten gewonnen werden. Die XRD-Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Rigaku SmartLab bzw. einem Seifert XRD 3003 PTS-3 Diffraktometer durchgeführt.
- **Impedanz Spektroskopie:** Die Impedanz Spektroskopie bietet umfassende Möglichkeiten zur Charakterisierung elektrischer, dielektrischer sowie elektrochemischer Eigenschaften von Materialien und Bauteilen. Dabei wird der, als Impedanz Z bezeichnete, komplexe elektrische Widerstand eines Materials gemessen, welcher durch Anlegen einer Wechselspannung zu beobachten ist. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich vier Bi_2O_3 -Proben mit Hilfe der Impedanz Spektroskopie charakterisiert wurden (siehe 8.5.3), soll hier auf diese Methode nicht im Detail eingegangen werden. Für weiterführende Informationen sei daher auf die Literatur verwiesen [223, 224].





Teil II

Experimentelles



5 Experimenteller Aufbau

Im folgenden Kapitel soll der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise der integrierten Ultrahochvakuumssysteme beschrieben werden, die zur Dünnschichtpräparation und Materialcharakterisierung verwendet wurden. Hierbei ist das **DA**rmstädter **I**ntegrierte **S**ystem für **MA**terialforschung (DAISY-MAT) sowie das **DA**rmstädter **I**ntegrierte **S**ystem für **SO**larzellenforschung (DAISY-SOL) zu nennen. Der grundlegende Aufbau beider Anlagen ist sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch in den verfügbaren Techniken zur Dünnschichtherstellung sowie dem Probentransfersystem. Eine schematische Darstellung beider Systeme ist in Abbildung 5.1 gegeben.

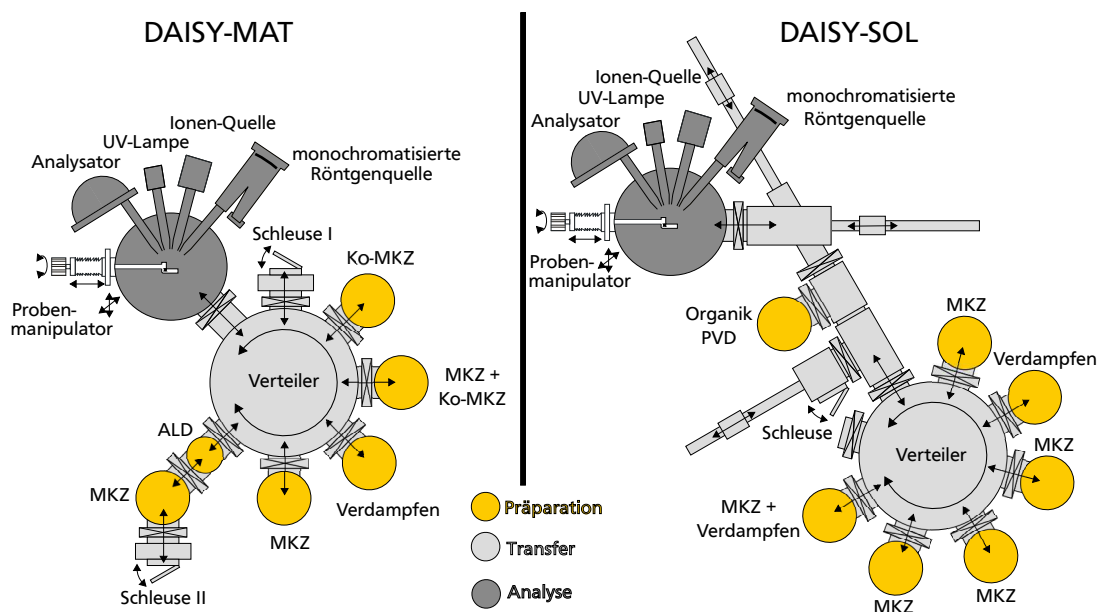


Abbildung 5.1: Schematische Darstellungen der beiden integrierten UHV-Systeme DAISY-MAT (links) und DAISY-SOL (rechts). Die verschiedenen Farben symbolisieren den Verwendungszweck der jeweiligen Vakuumkanister. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: MKZ für Magnetron-Kathodenzerstäubung, ALD für *atomic layer deposition*, UV für Ultraviolett, CSS für *close space sublimation* und PVD für *physical vapor deposition*.

5.1 Integrierte UHV-Systeme

Die in dieser Arbeit verwendeten Ultrahochvakuum (UHV) Anlagen können prinzipiell in drei Bereiche unterteilt werden. Diese bestehen aus Präparationskammern zur Herstellung von Dünnschichtproben, Vakuumkammern, die zum Probentransfer und zur Probenlagerung dienen und einer Analyseeinheit zur Materialcharakterisierung mittels Photoelektronen-Spektroskopie. Hierbei sind die Präparationskammern mit der Analyseeinheit so verbunden, dass sich die Proben nach der Abscheidung bis zur Charakterisierung ständig unter UHV-Bedingungen befinden. In Kombination wird dies als sogenannte *in situ* Messung bezeichnet. Proben können über Schleusen in die UHV-Systeme eingebracht und herausgenommen werden. Im System herrscht ein Basisdruck von $p < 1 \times 10^{-9}$ mbar. Die Präparationskammern sind jeweils sternförmig um eine zentrale Verteilerkammer angeordnet und durch spezielle Ventile von dieser abgetrennt. Folgende Depositionstechniken stehen zur Zeit (Stand Dezember 2015) an den jeweiligen Systemen zur Verfügung:

- DAISY-MAT
 - Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *sputtering*)
 - Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung (engl. *co-sputtering*)
 - Atomlagenabscheidung (engl. *atomic layer deposition*, ALD) [225, 226]
- DAISY-SOL
 - Magnetron-Kathodenzerstäubung
 - Thermisches Verdampfen
 - *Close space sublimation*, CSS [47]
 - Organische physikalische Gasphasen-Abscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD)

Im Falle des DAISY-MAT besteht die Analyseeinheit aus einem PHI 5700 Photoelektronen-Spektrometer des Herstellers Physical Electronics [203]. Dieses stellt eine Dual-Röntgenanode (Mg und Al) sowie eine Aluminiumröntgenquelle mit Monochroma-

tor zur Verfügung, der eine Linienbreite von etwa 400 meV gewährt. Eine Helium-Gasentladungslampe erlaubt außerdem die Anregung mit ultravioletter Strahlung. Die möglichen Anregungsenergien sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Anregungsenergien

Al K_α [eV]	Mg K_α [eV]	He I [eV]	He II [eV]
1486,6	1253,6	21,22	48,86

Die von der Probe emittierten Elektronen durchlaufen anschließend einen Halbkugelanalysator. Dieser wird bei einer, für den jeweiligen Messmodus, konstanten Passenergie E_{Pass} betrieben, um eine gleichbleibende Energieauflösung über das gesamte Spektrum zu erhalten. Die somit energieaufgelösten Elektronen werden anschließend von einem Kanalelektronenvervielfacher (engl. *channel electron multiplier*, *CEM*) detektiert (vergleiche Abschnitt 4.2.1) [196].

Zur Messung von Übersichtsspektren wurde eine Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 187,85$ eV mit einer Schrittweite zwischen den Messpunkten von 0,8 eV verwendet. Die Integrationszeit pro Messpunkt betrug 100 ms. Detailspektren wurden hingegen bei einer Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 5,85$ eV mit einer Schrittweite von 0,05 eV und einer Integrationszeit von 50 ms aufgenommen.

XPS- bzw. UPS-Messungen wurden bei einem Winkel zwischen Probenoberflächen-Normale und dem Analysator von 45° bzw. 90° durchgeführt. Für UPS-Messungen wurde eine Spannung von $U_{\text{UPS}} = -4$ V an die Probe angelegt, um intensivere Sekundärelektronenkanten zu erhalten.

Das DAISY-SOL verfügt hingegen über ein Escalab 250 Photoelektronen-Spektrometer des Herstellers VG Scientific. Dieses unterscheidet sich im Bezug auf die Anordnung der Bauteile zwar grundlegend vom vorher beschriebenen Gerät, die Funktionsweise ist jedoch vergleichbar [227].

Übersichtsspektren wurden bei einer Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 50$ eV mit einer Schrittweite von 0,5 eV und einer Integrationszeit von 50 ms aufgenommen. Zur Messung von Detailspektren wurde hingegen eine Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 10$ eV mit einer Schrittweite von 0,05 eV und einer Integrationszeit von 50 ms verwendet. Für die XPS-Messungen an ZnON wurde Mg K_α -Strahlung verwendet. Die angelegte Spannung bei UPS-Messungen betrug $U_{\text{UPS}} = -6$ V.

Zur Energiekalibrierung stehen an beiden Systemen jeweils Cu, Ag und Au Metallstandards zur Verfügung. Die Bindungsenergien der Rumpfniveau-Emissionen dieser Elemente decken, in Kombination mit dem Fermi-Niveau, einen großen Teil des Energiespektrums ab. Dadurch können gemessene Spektren um Verschiebungen und Stauchungen, die durch den Messaufbau verursacht werden, korrigiert werden (siehe Abschnitt 4.2.4).

5.2 Depositionskammer für einfache und Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vakuumkammer, die Bestandteil des DAISY-MAT ist, so modifiziert, dass es möglich ist, sowohl eine einfache als auch eine Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung durchzuführen. Hierzu wurde ein Deckelflansch entworfen, der Anschlussmöglichkeiten für zwei gerade und zwei angewinkelte Kathoden bietet. In Abbildung 5.2 ist eine Zeichnung dieses Deckelflansches, inklusive der Abschirmbleche (engl. *shutter*) und Probenaufnahme mit Heizung in drei verschiedenen Ansichten dargestellt.



Abbildung 5.2: Zeichnung des Deckelflansches zur einfachen sowie Ko-Deposition mittel Magnetron-Kathodenzerstäubung. Abschirmbleche und Probenaufnahme mit Heizung sind ebenfalls dargestellt. Die Abbildung zeigt drei verschiedenen Ansichten der Bauteile.

Die beiden angewinkelten Flansche stehen in einem Winkel von 56° relativ zueinander. Gleichzeitig sind beide, um in etwa 13° , in Richtung Deckelmitte geneigt, um die Kathoden so auszurichten, dass sich die Oberflächennormalen der zu zerstäubenden Targets an der Position der Probe schneiden. Der Probenträger befindet sich auf einer rotier- und höhenverstellbare Probenheizung, die auf einer Kreisbahn unter die verschiedenen Kathoden geführt werden kann. Für die Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung ist der Abstand zwischen Deckelunterseite und Probe durch den soeben beschriebenen Schnittpunkt der Normalen auf 8,4 cm festgelegt.

Die Abschirmbleche unterhalb des Deckelflansches beugen einer Kreuzkontamination der zu zerstäubenden Materialien vor. Über eine rotierbare Edelstahlscheibe mit einem Langloch kann der Weg zwischen einzelnen bzw. den beiden angewinkelten Kathoden und der Probe freigegeben oder versperrt werden. Dadurch ist es ebenfalls möglich, die Deposition einer dünnen Schicht kontrolliert zu starten und zu beenden.

Die Probenheizung wurde unter Verwendung einer Halogenlampe realisiert und ermög-

licht Probentemperaturen von bis zu 600 °C. Die Temperatur kann über die Leistung der Lampe geregelt und durch zwei Thermoelemente überprüft werden, die an der Probenträgeraufnahme angebracht sind. Eine schematische Zeichnung der gesamten Kammer ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nur die schrägen Kathoden dargestellt. Das Vakuum wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe des Herstellers Pfeifer erzeugt. Als Prozessgase stehen Argon, Sauerstoff sowie eine Mischung aus 90 % Argon und 10 % Sauerstoff zur Verfügung. Die Gaszufuhr wird über jeweils einen Massenflussregler realisiert, während die Einstellung des gewünschten Drucks über ein Dreiwege-Plattenventil erfolgt. Dieses kann, neben komplett offen und komplett geschlossen, auch in eine Mittelstellung gebracht werden, in welcher der Pumpquerschnitt der Turbopumpe manuell eingestellt werden kann. Zur Überwachung des Drucks stehen zwei Messgeräte zur Verfügung. Für den Druckbereich zwischen 10^{-2} und 10^{-5} mbar wird eine kapazitive Druckmessdose verwendet. Für Drücke kleiner als 10^{-5} mbar kommt eine Kaltkathode zum Einsatz.

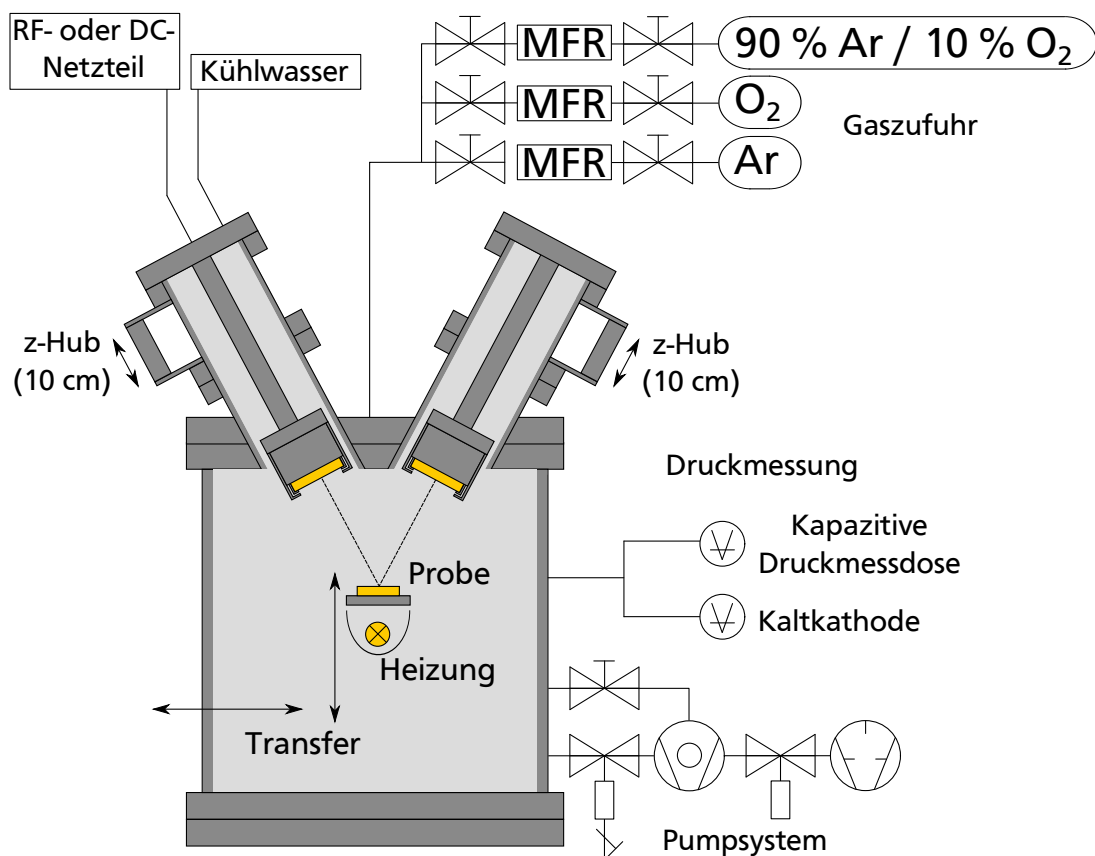


Abbildung 5.3: Schematische Zeichnung einer Kammer zur Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung am DAISY-MAT. Die Abkürzung MFR steht für Massenflussregler.

Die angewinkelten Kathoden wurden über höhenverstellbare Linieardurchführungen mit dem Deckelflansch verbunden, um den Abstand zwischen Probenoberfläche und

den zu zerstäubenden Materialien um bis zu 10 cm variieren zu können. Alle Kathoden verfügen über eine individuelle Wasserkühlung und können wahlweise mit Gleichstrom (DC) oder Radiofrequenz-Wechselstrom (RF) betrieben werden.

Die ZnON-Proben wurden am DAISY-SOL in einer vergleichbaren Kammer, jedoch ausgestattet mit nur einer Kathode, durchgeführt. Hier stand zusätzlich Stickstoff als Prozessgas zur Verfügung, wodurch dem Material beide Anionen über die Gasphase zugeführt werden konnten.

6 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden alle nötigen Schritte vom ungereinigten Substrat bis hin zur fertigen Schicht beschrieben. Hierzu gehört das Reinigungsverfahren und die Vorbereitung der Substrate sowie das Vorgehen und die verwendeten Abscheideparameter während der Dünnschichtdeposition. Des Weiteren soll die Herstellung von Solarzellen unter Verwendung oxidischer Absorbermaterialien beschrieben werden.

6.1 Substratpräparation und Reinigung

Es wurden vorwiegend kommerzielle Glassubstrate verwendet, die je nach Bedarf unbeschichtet, oder wahlweise mit einem transparenten leitfähigen Oxid (ITO bzw. FTO) beschichtet waren. Bei den Glas- und Glas|ITO-Substraten wurde alkalifreies Boro-Aluminosilikatglas des Typs Eagle XG der Firma Corning Display Technologies verwendet. Die Glas|ITO-Substrate wurden dabei von der Firma Delta Technologies, Limited bezogen. Im Falle von Glas|FTO handelt es sich um sogenannte Tec15-Substrate, die einen Flächenwiderstand kleiner als $15\ \Omega$ aufweisen. Diese wurden von Projektpartnern der Arbeitsgruppe von Prof. Arie Zaban an der Bar-Ilan Universität (Israel) in einem Sprühpyrolyse-Verfahren mit TiO_2 beschichtet [17].

Zur Materialcharakterisierung wurden dünne Schichten gleichzeitig auf Glas- und Glas|ITO-Substraten abgeschieden. Die Schichten auf Glas|ITO wurden für XPS- und UPS-Messungen verwendet, um Aufladungen zu vermeiden. Schichten auf Glas dienten der Charakterisierung von optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften, da sich bei den zugehörigen Messmethoden eine TCO-Zwischenschicht störend ausgewirkt hätte. Die Glas|FTO| TiO_2 -Substrate wurden zur Analyse von Grenzflächen zwischen TiO_2 und anderen Oxiden verwendet. Des Weiteren wurden auch Solarzellen auf Basis dieser Substrate hergestellt. Für Grenzflächenexperimente, bei denen kein TiO_2 beteiligt war, wurde in der Regel wiederum Glas|ITO verwendet, auf dem anschließend das eigentliche zu analysierende Substrat abgeschieden wurde.

Vor dem Einschleusen in eines der UHV-Systeme wurden die Substrate einer Reinigungsprozedur unterzogen. Hierzu wurden sie zuerst mit einem Stickstoff-Gasstrom von Staub befreit und anschließend mit Isopropanol gespült. Darauf folgte eine manuelle Reinigung mit destilliertem Wasser und einem Reinigungsmittel der Firma Pril. Zuletzt wurden die Substrate mit Leitungswasser und anschließend mit destilliertem

Wasser gespült und mit einem Stickstoff-Gasstrom getrocknet.

Die gereinigten Substrate wurden auf, für das jeweilige UHV-System geeignete, Edelstahl-Probenträger montiert. Diese Träger wurden zuvor ebenfalls gereinigt. Hierzu wurden zuerst die Rückstände der vorherigen Deposition mit Sandpapier entfernt. Anschließend wurden die Träger im Ultraschallbad für 10 min in Aceton gereinigt und dann mit Isopropanol, Ethanol und destilliertem Wasser gespült. Zuletzt wurden die Träger ebenfalls mit Stickstoff getrocknet. Die so präparierten Proben wurden anschließend über ein Schleusensystem in das DAISY-MAT oder DAISY-SOL eingebracht.

Bei den Glas|FTO|TiO₂-Substraten, die zur Grenzflächenanalyse verwendet wurden, musste ein weiterer Reinigungsschritt innerhalb des UHV-Systems durchgeführt werden. Dieser diente der Beseitigung von Oberflächenkontaminationen wie z. B. Kohlenstoff und Wasser. Hierzu wurden die Substrate für mindestens 12 h in reinem Sauerstoff bei einem Druck von 0,5 Pa und einer Temperatur von 400 °C geheizt.

6.2 Dünnschichtpräparation

Im folgenden Abschnitt soll näher auf die Schichtpräparation der verschiedenen Materialien eingegangen werden. Hierzu wird zwischen der Verwendung von Magnetron-Kathodenzerstäubung und Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung unterschieden. Der Großteil der Proben wurde im DAISY-MAT hergestellt. Einzig die ZnON-Schichten wurden im DAISY-SOL abgeschieden und mittels PES charakterisiert. Am Ende der jeweiligen Unterabschnitte soll eine Übersicht des verwendeten Parameterraums für die verschiedenen Materialien gegeben werden. Die angegebenen Werte für die Depositionsraten wurden dabei aus dem Quotienten von Schichtdicke und Depositionszeit berechnet. Alle Schichtdicken wurden hierzu mit Hilfe von Profilometrie bestimmt.

6.2.1 Herstellung von dünnen Schichten mittels MKZ

Die Materialien Bi₂O₃, CuO, ZnON, NiO und RuO₂ wurden für diese Arbeit mit Hilfe von reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung, ausgehend von einem metallischen Target, hergestellt. Durch die Bereitstellung von Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Stickstoff während der Deposition ist es möglich, oxidische bzw. oxinitridische dünne Schichten abzuscheiden (siehe Abschnitt 4.1.1). ITO wurde hingegen, ausgehend von einem keramischen Target, ohne Reaktivgas abgeschieden, um reduzierende Bedingungen zu erhalten. Dies verringert die Konzentration von interstitiellem Sauerstoff und führt somit zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit [25, 65].

ITO und RuO₂ wurden vorwiegend als Kontaktmaterialien und für Grenzflächenexpe-

imente verwendet. Um eine gewisse Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden diese Materialien mit den in der Arbeitsgruppe üblichen Depositions-Parametern abgeschieden. Die Absorbermaterialien Bi_2O_3 , CuO und ZnON wurden hingegen unter sehr variablen Bedingungen hergestellt, um deren Einfluss auf die Schichteigenschaften untersuchen zu können. Auch für NiO mussten einige Parameter variiert werden, da dieses Material in der Arbeitsgruppe zuvor noch nicht untersucht wurde. In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Informationen zu Targets und Depositions-Parametern zusammengefasst. Abscheidebedingungen von Materialien, die nur vereinzelt Verwendung fanden, werden an gegebener Stelle beschrieben.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der wichtigsten Daten zu den mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten. Es sind sowohl Informationen zu den Targets als auch zu den verwendeten Depositions-Parametern gegeben. Hierzu wurden folgende Abkürzungen verwendet: T_{Sub} für Substrat-Temperatur, P für Leistung, p für Druck, d_{TS} für Target-Substrat-Abstand und R für Depositionsrate.

* Diese Werte stehen für das $(\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{Ar})) \cdot 100$ -Verhältnis im Prozessgas.

	Bi_2O_3	CuO	ZnON	NiO	ITO	RuO_2
Target:						
Bezogen von	Alineason	Alineason	Alineason	Alineason	Lesker	Lesker
Material	Bi	Cu	Zn	Ni	Sn:In ₂ O ₃	Ru
Reinheit [%]	99,99	99,999	99,99	99,99	99,99	99,95
Parameter:						
T_{Sub} [°C]	25-300	25-470	25-300	25-300	25/400	25
P [W]	15 (RF)	25 (RF)	20 (RF)	40 (DC)	25 (RF)	10 (DC)
Fluss [sccm]	20	20	20	20	6,6	10
O_2 [%]	5-15	15-30	0-10*	10-20	0	7,5
p [Pa]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1
d_{TS} [cm]	8,1-11,1	4,7-8,6	4,5	6,7	9,6	9,1
R [nm/min]	5,9-18,6	0,8-19,8	3,9-19,1	1,4-20,6	5	3

6.2.2 Herstellung von dünnen Schichten mittels Ko-MKZ

Die Materialien, die mittels Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, sind hier getrennt aufgeführt, da sich durch die Verwendung von zwei Kathoden mehr Depositionsparameter ergeben. Zusätzlich muss zwischen Parametern unterschieden werden, welche sich auf den gesamten Abscheideprozess auswirken, wie beispielsweise Substrat-Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung und Parametern, die vorrangig einzelne Targets beeinflussen. Hier sind die Leistung der beiden Kathoden sowie die Target-Substrat-Abstände zu nennen. Der verwendete Parameterraum ist in Tabel-

le 6.2 dargestellt. Für die Herstellung der BiNiO-Schichten wurden ebenfalls die oben beschriebenen Bi- und Ni-Targets verwendet. Zur Deposition von BiCoO wurde zusätzlich ein metallisches Co-Target mit einer Reinheit von 99,99 %, bezogen von Alineason, verwendet.

Tabelle 6.2: Zusammenstellung der wichtigsten Daten zu den mittels Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten. In der Tabelle auf der linken Seite sind die Parameter gezeigt, welche den Gesamtprozess beeinflussen. Die Tabelle auf der rechten Seite beinhaltet hingegen Parameter die sich vorrangig auf die einzelnen Targets auswirken. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: T_{Sub} für Substrat-Temperatur, p für Druck, R für Depositionsrate, P_x für Leistung für Target x und $d_{\text{TS}(x)}$ für Target-Substrat-Abstand für Target x.

	BiNiO	BiCoO		BiNiO	BiCoO
T_{Sub}	25-400	25-500	$P_{\text{Bi}[W]}$	10 (RF)	3-10 (DC)
Fluss [sccm]	20	20	$P_{\text{Ni;Co}[W]}$	40 (DC)	100 (RF)
O_2 [%]	10-20	5-10	$d_{\text{TS}(\text{Bi})}$ [cm]	9,8	9,8-14,8
p [Pa] [%]	0.5	1	$d_{\text{TS}(\text{Ni;Co})}$ [cm]	8,8-11,9	8,4-8,9
R [nm/ min]	3,6-20,1	3,2-16,2			

6.3 Herstellung von Solarzellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Solarzellen ausgehend von einem transparenten Substrat hergestellt, welches im fertigen Bauteil der Lichtquelle zugewandt ist. Dies wird auch als Superstrat-Konfiguration bezeichnet. Hierzu wurden wahlweise die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Glas|ITO- oder Glas|FTO|TiO₂-Substrate verwendet. Als Alternative zu TiO₂ konnte auch ZnO als selektiver Kontakt für Elektronen auf ein Glas|ITO-Substrat im DAISY-MAT aufgebracht werden. Anschließend wurde wahlweise CuO, Bi₂O₃, BiNiO oder BiCoO im DAISY-MAT oder ZnON im DAISY-SOL als Absorbermaterial abgeschieden. Zusätzlich bestand in beiden UHV-Systemen die Möglichkeit, eine NiO-Schicht in der Funktion als selektives Kontaktmaterial für Löcher auf die Absorberschichten aufzubringen.

Als Rückkontakt wurde in den meisten Fällen Gold verwendet. Es war jedoch auch möglich, zunächst eine RuO₂-Schicht im DAISY-MAT abzuschneiden, um die darunterliegende Oxidschicht vor einer Reduktion durch das Gold zu schützen. Die Au-Schichten wurden *ex situ* in einem kommerziellen Q300T D Sputter-Coater der Firma Quorum Technologies hergestellt und besaßen eine Schichtdicke von mindestens 100 nm. Die Abscheidung erfolgte dabei unter Verwendung einer Schattenmaske mit jeweils acht quadratischen Aussparungen mit einer Fläche von 1 bzw. 4 mm². Zur besseren Kontaktierung im Solar-Simulator wurden auch Teile des Frontkontaktes an den Rändern der Probe mit

Gold beschichtet oder mit Silber-Leitpaste versehen. In Abbildung 6.1 sind neben einer Darstellung der verwendeten Schattenmaske (links) ebenfalls Fotografien von Solarzellen mit CuO-, Bi₂O₃-, BiNiO- sowie BiCoO-Absorber dargestellt.

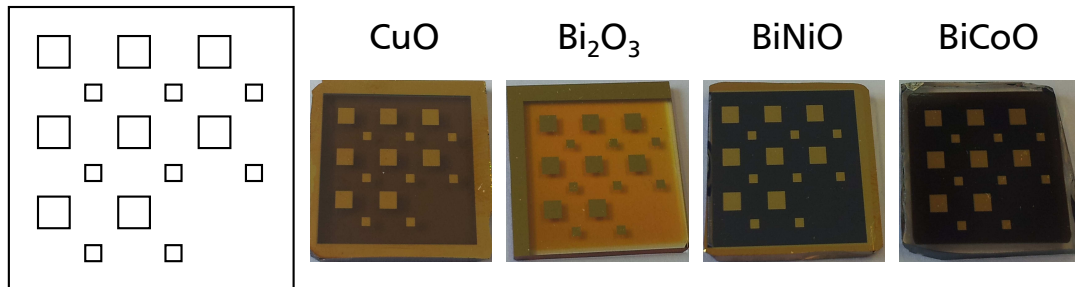
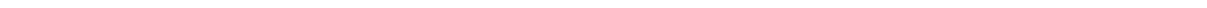


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer Schattenmaske zur Au-Deposition (rechts) und Fotografien von Solarzellen mit CuO-, Bi₂O₃-, BiNiO- sowie BiCoO-Absorber.



Teil III

Ergebnisse und Diskussion



7 Ergebnisse zu dünnen CuO-Schichten

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Präparation und Charakterisierung dünner CuO-Schichten. Dieses Material soll auf seine optischen, elektrischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden. Des Weiteren sollen Bandanpassungen zu gängigen Kontaktmaterialien analysiert werden, um die Verwendbarkeit von CuO in Dünnschicht-Solarzellen zu erforschen.

Das niedriger oxidierte Cu₂O wurde in dieser Hinsicht bereits ausführlich in einer vorangegangenen Dissertation von Sebastian Siol untersucht [228]. Es wurde gezeigt, dass der Oxidationszustand von Kupferoxid sehr stark von den Depositionsbedingungen abhängt, was besonders kritisch für die Herstellung von Cu₂O-Schichten ist, gerade weil es sich hierbei um eine nicht voll oxidierte Phase handelt.

Diese wird von CuO dargestellt, welches, sofern genügend Sauerstoff während der Deposition zur Verfügung steht, zuverlässig herzustellen sein sollte. Um dies zu überprüfen wurden einige Schichten bei verschiedenen Gaszusammensetzungen und bei unterschiedlichen Substrat-Temperaturen hergestellt. Hierdurch kann der Einfluss der Prozessparameter auf die Filmeigenschaften untersucht werden.

Ein Überblick über diese Schichten ist in Tabelle 7.1 gezeigt. Neben den Depositionsparametern sind hier auch einige Ergebnisse der XPS-Charakterisierung in Zahlenwerten aufgeführt. Alle Schichten wurden mit reaktiver RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. Abscheidebedingungen, die nicht in Tabelle 7.1 aufgeführt sind, wurden konstant gehalten. So betrug der Druck einen Wert von 0,5 Pa bei einem Gesamtgasfluss von 20 sccm. Es wurde eine Leistung von 25 W verwendet und die Depositionszeit betrug jeweils 60 min bei einem Target-Substrat-Abstand von 4,65 cm.

Es ist ersichtlich, dass der Sauerstoffgehalt im Prozessgas einen starken Einfluss auf die Depositionsrate nimmt. Eine Erhöhung von 10 auf 15 % hat eine Halbierung der Rate zur Folge. Die Substrat-Temperatur scheint hingegen keinen signifikanten Einfluss zu besitzen. Der mit XPS bestimmte Kupferanteil der Schichten schwankt zwischen 53 und 56 %. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei allen Schichten um voll oxidiertes CuO handelt, da sich zwischen Proben hergestellt bei 10 und 30 % Sauerstoff kein signifikanter Unterschied in der Schichtzusammensetzung zeigt. Generell ist jedoch zu beobachten, dass der Kupferanteil systematisch um etwa 5 % überschätzt wird. Dies ist vermutlich auf die Untergrundkorrektur der Cu 2p_{3/2}-Emission zurückzuführen. Hierzu wurde ein Shirley-Profil verwendet, das jedoch der komplexen Struktur

der Emissionslinie nicht vollständig gerecht wird. Auch können Ungenauigkeiten in den verwendeten atomaren Sensitivitätsfaktoren zu solchen Abweichungen führen [229]. Ein weiteres Indiz für den gewünschten Oxidationszustand stellt der modifizierte Auger-Parameter dar. Dieser beläuft sich im Mittel auf $1851,30 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$ und ist mit dem Literaturwert von $1851,33 \text{ eV}$ in guter Übereinstimmung [205]. Für Cu_2O wäre hingegen ein Wert von $1849,17 \text{ eV}$ zu erwarten [205]. Die Positionen der $\text{Cu } 2p_{3/2}$ - und $\text{O } 1s$ -Emissionen sowie die Bindungsenergie des Valenzband-Maximums werden von den Abscheidebedingungen nur wenig beeinflusst. Einzig zwischen ungeheizten Schichten und Abscheidungen bei erhöhten Temperaturen ist eine Erhöhung der Energiedifferenz von Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau zu beobachten. Hierauf soll, neben weiteren Ergebnissen der XPS-Charakterisierung, im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden. Weite Teile der Ergebnisse, die im aktuellen Kapitel dargestellt werden, können ebenfalls in Form einer Publikation zur Material- und Grenzflächencharakterisierung dünner CuO -Schichten eingesehen werden [230].

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Depositionsbedingungen von ausgewählten dünnen CuO -Schichten inklusive einiger Ergebnisse der XPS-Charakterisierung. Die Tabelle beinhaltet die Substrat-Temperatur T_{Sub} , den Sauerstoffanteil im Prozessgas O_2 , die Schichtdicke D und die Depositionsrate R . Hierbei ist die Depositionsrate in nm/min angegeben. Der durch XPS bestimmte prozentuale Kupferanteil der Schichten ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{O})$) ist mit A_{Cu} abgekürzt. Der modifizierte Auger-Parameter AP , die Bindungsenergien der Cu - und O -Hauptemissionslinien sowie des Valenzband-Maximums sind in Elektronenvolt angegeben.

T_{Sub} [°C]	O_2 [%]	D [nm]	R	A_{Cu} [%]	AP	$\text{Cu } 2p_{3/2}$	$\text{O } 1s$	VBM
25	10	670	11,2	55	1851,41	933,31	529,32	0,09
25	15	295	4,9	53	1851,37	933,16	529,22	0,07
25	30	209	3,5	55	1851,51	933,36	529,33	0,05
300	10	994	16,6	55	1851,16	933,15	529,32	0,20
300	15	276	4,6	54	1851,25	933,19	529,29	0,14
300	30	212	3,5	55	1851,21	933,11	529,25	0,12
470	10	999	16,7	55	1851,16	933,19	529,36	0,26
470	15	447	7,5	56	1851,33	933,46	529,51	0,30
470	30	205	3,4	56	1851,34	933,34	529,39	0,12

7.1 PES-Analyse

Abbildung 7.1 zeigt das Übersichtsspektrum einer CuO -Probe, die *in-situ* vermessen wurde. Die Schicht wurde bei 300°C und einem Sauerstoffanteil von 15 % hergestellt. Das resultierende Spektrum kann als repräsentativ für alle charakterisierten CuO -Schichten angesehen werden. Alle Emissionslinien können den erwarteten Elementen

Kupfer und Sauerstoff zugeordnet werden. Es sind keine Signale von Kontaminationen, wie beispielsweise durch Kohlenstoff, zu beobachten.

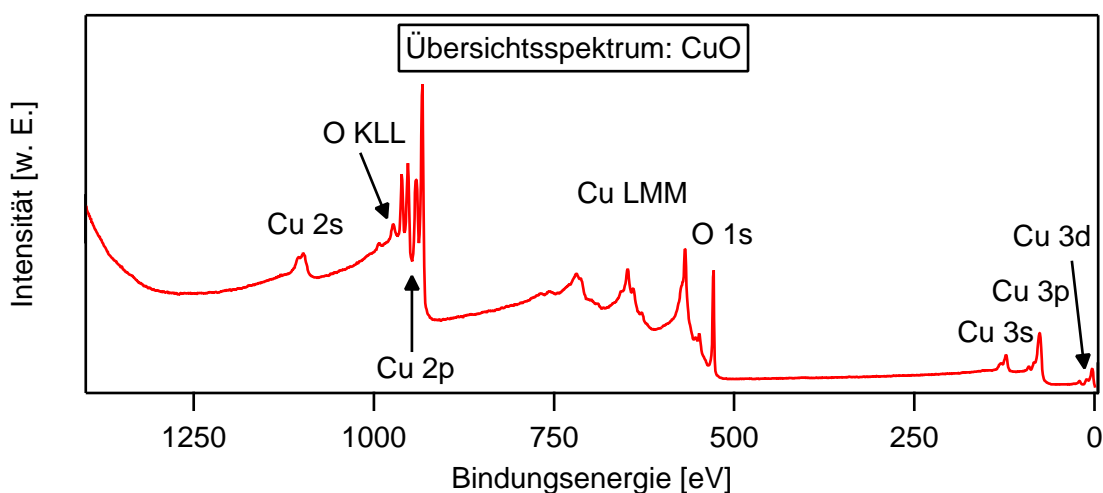


Abbildung 7.1: Übersichtsspektrum einer *in-situ* präparierten CuO-Schicht. Die Auger- und Rumpfniveau-Emissionslinien von Kupfer und Sauerstoff sind beschriftet.

7.1.1 Analyse von Rumpfniveau- und Valenzband-Emissionen

In Abbildung 7.2 sind Spektren der Rumpfniveau- und Valenzband-Emissionen von Proben mit den Cu-Oxidationsstufen 0, +I sowie +II gezeigt. Die Spektren wurden zur besseren Darstellung normiert, wodurch jedoch die Informationen über die Intensitätsverhältnisse verloren gehen. Bei der CuO-Messung handelt es sich um dieselbe Probe wie im zuvor gezeigten Übersichtsspektrum. Alle Schichten wurden ausgehend vom selben Target hergestellt. Im Falle der Cu-Schicht (schwarz) ist auffällig, dass sich trotz Deposition mit Argon noch immer geringe Mengen an Sauerstoff in der Probe befinden. Dies zeigt sich auch in der Auger-Emissionslinie, welche eine Schulter bei einer Bindungsenergie von ca. 570 eV aufweist. Die Hauptemission der Auger-Linie ist für die Cu₂O-Probe (grün) und die CuO-Probe (rot) stark verbreitert und im Falle von Cu₂O stark bzw. für CuO leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dies ist in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Messungen aus der Literatur [12, 231, 232].

Das Cu 2p_{3/2}-Signal wird ebenfalls stark von einer Änderung des Oxidationszustandes beeinflusst. Neben einer verbreiterten Hauptemissionslinie für CuO unterscheiden sich die beiden Kupferoxide in ihrer charakteristischen Satellitenstruktur. Für CuO ist hier ein relativ scharfes Signal zu beobachten, welches als 2p_{3/2} (S) gekennzeichnet ist. Dieser Satellit besitzt eine markante Schulter bei geringeren Bindungsenergien und findet im Folgenden bei der Auswertung von Grenzflächenexperimenten Verwendung. Die be-

schriebene Satellitenstruktur ist charakteristisch für die Anwesenheit von Cu^{2+} -Ionen ist. Das Cu_2O -Spektrum besitzt ebenfalls eine Satellitenstruktur, welche jedoch deutlich schwächer ausgeprägt und im Vergleich mit CuO zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Dies ist ein Anzeichen für das Vorhandensein von Cu^+ -Ionen.

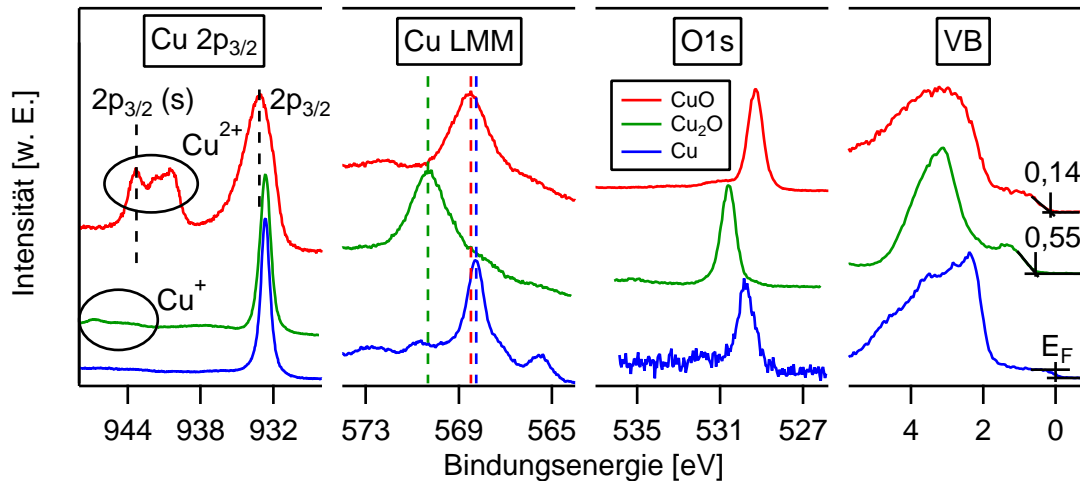


Abbildung 7.2: Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren unterschiedlicher Oxidationsstufen von Kupfer.

Die Valenzband-Struktur ist in allen drei Fällen von den Cu 3d-Emissionen dominiert. Für die Oxide resultiert dies aus dem höheren Anregungsquerschnitt der Cu 3d-Orbitale bei Al K_α -Anregung gegenüber dem der O 2p-Orbitale. Die Cu 3d-Emission zeigt ein relativ intensives Signal in einem Bindungsenergiebereich von in etwa 2 bis 4 eV, das in Richtung Valenzband-Maximum bzw. Fermi-Kante in einen weniger intensiven Ausläufer übergeht. Das Valenzband-Maximum von CuO liegt in den betrachteten Spektren um ungefähr 400 meV näher am Fermi-Niveau als es für Cu_2O der Fall ist. Dies ist dadurch zu begründen, dass das Cu_2O unter leicht reduzierenden Bedingungen abgeschieden wurde. Für stöchiometrisches Cu_2O wäre ein Valenzband-Maximum bei Bindungsenergien von 0,3 eV zu erwarten [228].

Wie bereits erwähnt übt eine Variation der Prozessparameter nahezu keinen Einfluss auf die elektronische Struktur von CuO aus solange ausreichend Sauerstoff im Prozessgas vorhanden ist, um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten. Beim Betrachten des linken Graphen in Abbildung 7.3 ist jedoch ein Einfluss der Substrat-Temperatur auf die Lage des Valenzband-Maximums zu beobachten. Ungeheizt abgeschiedene Schichten weisen hierbei einen geringeren Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum auf als Proben mit erhöhten Substrat-Temperaturen. Zwischen 300 und 470 °C ist jedoch kein Unterschied zu beobachten. Für erhöhte Substrat-Temperaturen kommt es allerdings zu einer größeren Streuung der Werte. Der Anteil an Sauerstoff im Prozessgas scheint keinen eindeutigen Einfluss auf die Lage des Valenzband-Maximums

zu besitzen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die ungeheizten Schichten vermutlich eine höhere Defektdichte aufweisen. Dies führt zu einem stärker ausgeprägten p-leitenden Charakter der Schichten, wodurch auch deren Leitfähigkeit beeinflusst wird. Hierauf soll in Abschnitt 7.3 näher eingegangen werden.

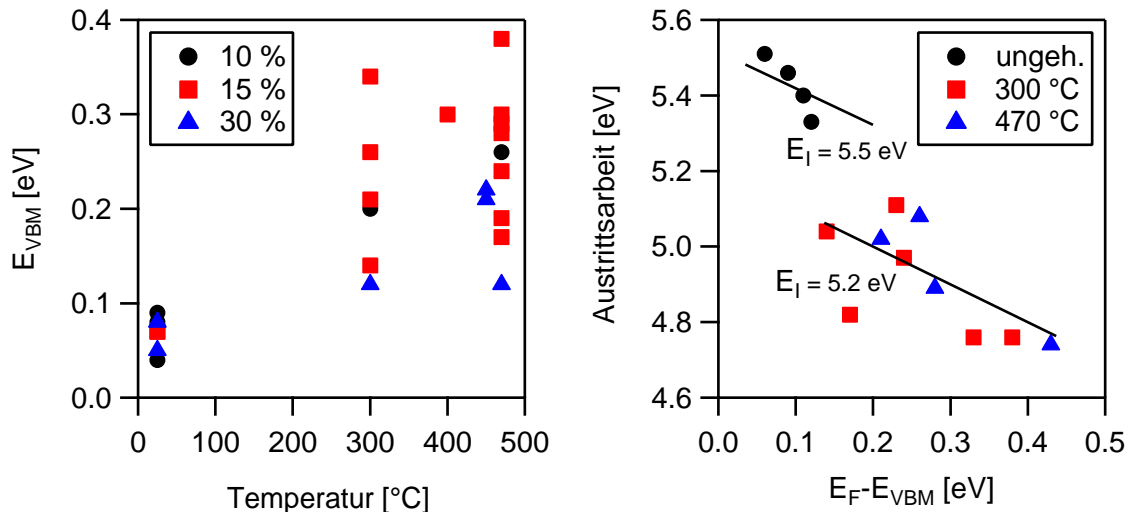


Abbildung 7.3: Links: Position des Valenzband-Maximums in Abhängigkeit der Substrat-Temperatur und des Sauerstoffanteils im Prozessgas. Rechts: Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom Abstand der Bindungsenergie zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum. Ungeheizte abgeschiedene Proben, sowie Proben hergestellt bei erhöhten Substrat-Temperaturen von 300 und 470 °C, sind in unterschiedlichen Farben und Symbolen dargestellt. Die eingezeichneten Geraden besitzen eine Steigung von -1, wodurch ihre y-Achsenabschnitte dem jeweiligen Ionisationspotential entspricht.

7.1.2 Bestimmung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeiten der CuO-Proben wurde durch *in-situ* Messungen der Sekundärelektronenkante mittels UPS bestimmt. In Abbildung 7.4 ist beispielhaft die UPS-Messung einer CuO dargestellt, die bei 300 °C und einem Sauerstoffanteil im Prozessgas von 15 % hergestellt wurde. Eine detaillierte Betrachtung der resultierenden Daten ist auf der rechten Seite von Abbildung 7.3 gegeben. In diesem Graphen sind die Werte der Austrittsarbeiten in Abhängigkeit von der Differenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum aufgetragen. Diese bewegen sich in einem Bereich zwischen 4,7 und 5,5 eV. Im Allgemeinen verringert sich, wie zu erwarten, die Austrittsarbeit bei Erhöhung des Fermi-Niveaus [60].

Die eingezeichneten Geraden besitzen eine Steigung von -1 und sind jeweils einem konstanten Ionisationspotential von 5,5 eV für ungeheizte abgeschiedene Proben bzw. 5,2 eV

für Proben mit erhöhter Substrat-Temperatur zugeordnet. Schichten, die bei 300 bzw. 470 °C abgeschieden wurden, weisen keinen spezifischen Unterschied im Bezug auf das Ionisationspotential auf. Ein eindeutiger Einfluss des Sauerstoffanteils im Prozessgas auf die Größe der Austrittsarbeit konnte nicht beobachtet werden.

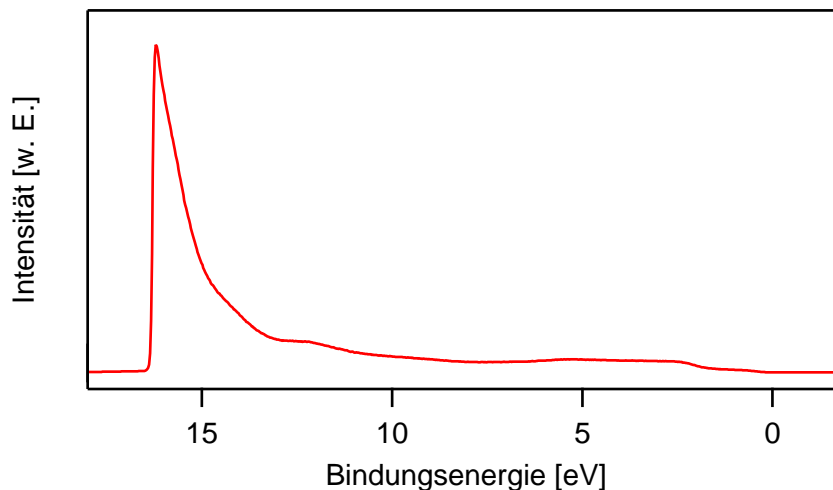


Abbildung 7.4: Beispiel einer UPS-Messung an CuO. Die Schicht wurde bei 300 °C und einem Sauerstoffanteil von 15 % hergestellt.

Die Ursache für eine Änderung des Ionisationspotentials für ungeheizte und geheizte Schichten kann sowohl in einer Änderung der Oberflächenorientierung, als auch der Oberflächenterminierung begründet sein [60, 61, 67, 233]. Um dies abschließend zu klären sind detailliertere Untersuchungen zur Oberflächenstruktur von CuO-Schichten nötig, was jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit ist.

7.1.3 Grenzflächenexperimente

Im folgenden Abschnitt soll die Bandanpassung von CuO zu verschiedenen Kontaktmaterialien diskutiert werden. Zunächst werden die Ergebnisse der TiO₂|CuO- und CuO|Au-Grenzflächenexperimente behandelt, da diese Materialien verwendet wurden, um Solarzellen mit CuO-Absorber herzustellen. In der Literatur wird ebenfalls die Verwendung von TiO₂ und Au zur Kontaktbildung in sogenannten eta-Solarzellen (engl. *extremely thin absorber*) beschrieben [234].

Zusätzlich wurden die Grenzflächen zwischen CuO und ITO bzw. RuO₂ untersucht, da diese Materialien stark unterschiedliche Austrittsarbeiten besitzen. Hierbei weist ITO einen relativ niedrigen Wert von etwa 4 eV auf. Für RuO₂ werden je nach Abscheidebedingungen relativ hohe Werte zwischen 5,5 und 6,5 eV gemessen. Dies bietet eine gute Möglichkeit zu untersuchen, ob bei Kontaktbildung mit einem dritten Material,

wie in diesem Fall CuO, eine Bandverbiegung erzeugt werden kann. Sollte eine Bandverbiegung möglich sein, ist hierfür mit ITO und RuO₂ eine relativ hohe Triebkraft in Richtung niedrigerer bzw. höherer Energien gegeben. Ist in beiden Fällen keine Bandverbiegung zu beobachten, so ist die Vermutung naheliegend, dass das Fermi-Niveau im zu testenden Material gepinnt ist. Ein weiterer Vorteil von ITO und RuO₂ besteht in ihrem oxidischen Charakter, wodurch die Gefahr geringer ist, ein ebenfalls oxidisches Substrat zu reduzieren.

Die TiO₂|CuO-Grenzfläche

Da TiO₂ potentiell als selektiver Elektronenleiter in oxidischen Solarzellen dienen kann, spielt die Bandanpassung zu möglichen Absorbermaterialien eine entscheidende Rolle. Sowohl die Bestimmung von Barrierenhöhen, als auch die Untersuchung eventueller Grenzflächenreaktionen sind hierbei von Interesse.

Die Grenzfläche zwischen TiO₂ und CuO wurde ungeheizt und bei 470 °C untersucht. In beiden Fällen wurde ein *ex-situ* TiO₂-Substrat verwendet, das zuvor bei 400 °C für mindestens 12 h in Sauerstoff geheizt wurde, um Wasser- und Kohlenstoff-Adsorbate zu entfernen [235]. Zur Deposition des CuO wurde jeweils eine Leistung von 25 W und ein Sauerstoffanteil im Prozessgas von 15 % bei einem Druck von 0,5 Pa verwendet.

Nach jedem Depositionsschritt wurden Spektren der TiO₂ und CuO Rumpfniveau-Emissionen sowie der Valenzband-Struktur aufgenommen. Eine Zusammenstellung dieser Messungen ist in Abbildung 7.5 für ungeheizt abgeschiedenes CuO gegeben. Die analoge Auftragung für das Experiment bei erhöhter Temperatur ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Das Valenzband-Maximum des unbeschichteten TiO₂-Substrats liegt in beiden Fällen bei einer Bindungsenergie von etwa 3,4 eV. Mit zunehmender Depositionszeit des Kupferoxids vergrößert sich die Intensität der Cu-Signale, wobei die Ti 2p-Emission sukzessive abgeschwächt wird.

Für die ungeheizte Grenzflächenpräparation kann eine Verschiebung der Cu- und Ti-Emissionen hin zu geringeren Bindungsenergien mit zunehmender CuO-Schichtdicke beobachtet werden. Ansonsten sind jedoch keine Auffälligkeiten, wie beispielsweise eine Formänderung der Emissionslinien, zu sehen. Die gemessene Intensität im Energiebereich der Cu LMM Auger-Linie ohne CuO-Abscheidung kommt durch die Ti 2s-Emission zustande.

Bei den Spektren zugehörig zum Experiment bei erhöhten Temperaturen sind einige Unterschiede erkennbar. Nach einer CuO-Abscheidedauer von 6 s ist in der Cu 2p_{3/2}-Emission eine zweite Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten. Diese kann auf eine teilweise reduziert aufwachsende Kupferoxidschicht hinweisen. Durch die erhöhte Temperatur könnte die TiO₂-Oberfläche an Sauerstoff verarmen, der

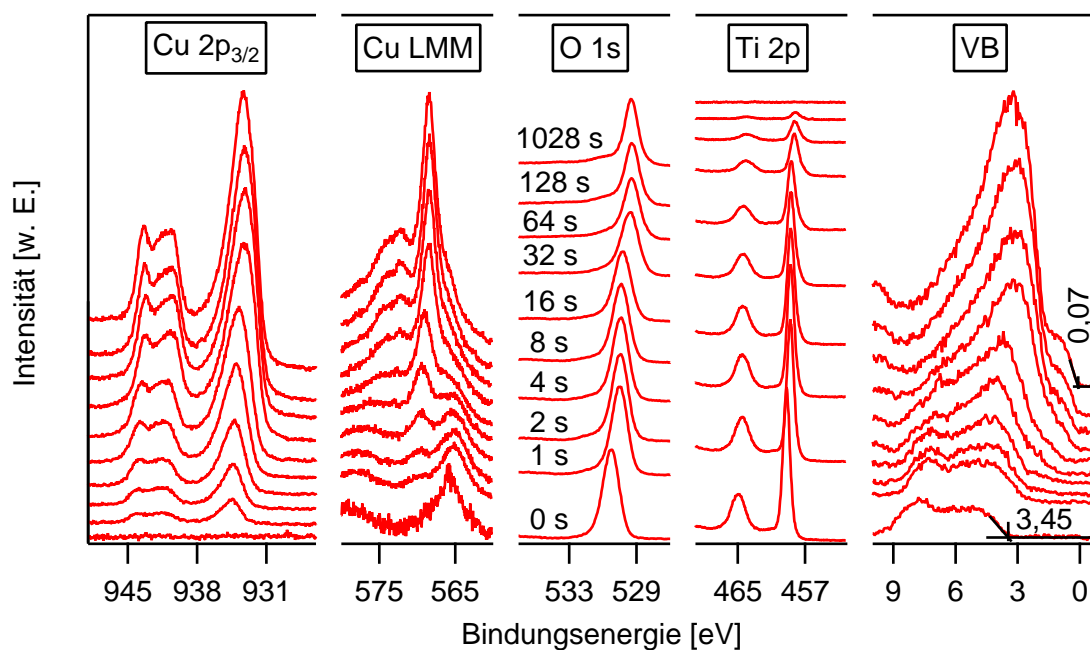


Abbildung 7.5: Zusammenstellung der gemessenen Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren zur ungeheizten TiO_2/CuO -Grenzfläche. Die jeweiligen Depositionszeiten sind im O 1s-Spektrum vermerkt. Die Bindungsenergien der Valenzband-Maxima von TiO_2 und CuO sind an den zugehörigen Spektren in Elektronenvolt angegeben.

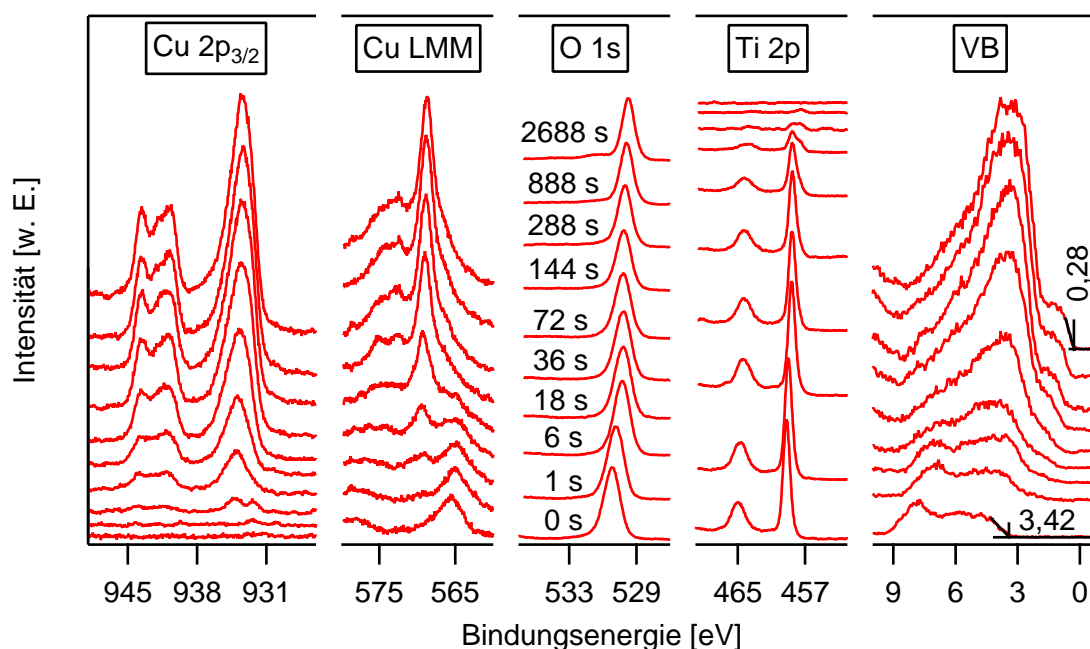


Abbildung 7.6: Zusammenstellung der gemessenen Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren zur geheizten TiO_2/CuO -Grenzfläche. Die jeweiligen Depositionszeiten sind im O 1s-Spektrum vermerkt. Die Bindungsenergien der Valenzband-Maxima von TiO_2 und CuO sind an den zugehörigen Spektren in Elektronenvolt angegeben.

anschließend aus der CuO-Schicht zurückgewonnen wird.

Nach einer Depositionsdauer von 144 bzw. 288 s ist ein vergleichbares Phänomen in der Ti 2p-Emission zu beobachten. Auch hier bildet sich eine zweite Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien aus. Dies legt nahe, dass nach längerer Abscheidezeit und somit auch nach längerer Heizdauer das CuO in der Lage ist, das TiO₂ teilweise zu reduzieren. Anhand der Messergebnisse kann also davon ausgegangen werden, dass die Grenzflächenbildung zwischen TiO₂ und CuO bei 470 °C nicht frei von chemischen Reaktionen abläuft. Während der Zwischenschritte stellt sich die Struktur des Valenzbandes, sowie auch der O 1s-Emission als Überlagerung der Signale von Substrat und Schicht dar. Wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, können jedoch die Positionen der eindeutig zuzuordnenden Rumpfniveau-Emissionen genutzt werden, um die Entwicklung der Bandanpassung zu verfolgen.

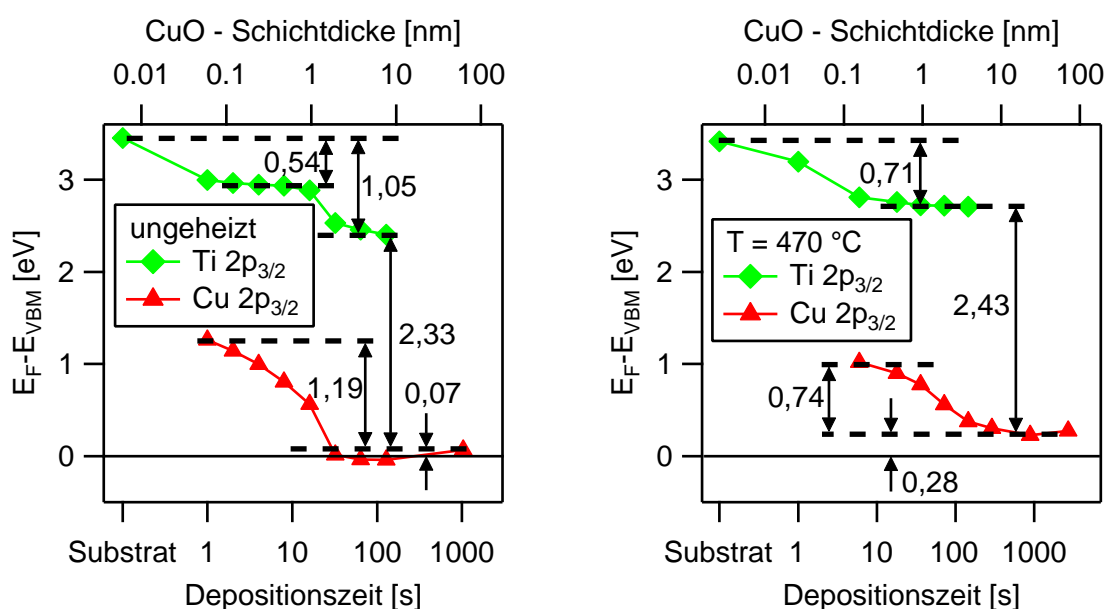


Abbildung 7.7: Darstellung der Bandanpassung zwischen TiO₂ und CuO. Die Differenz zwischen Fermi-Niveau und Bindungsenergie des Valenzband-Maximums sind für eine ungeheizte (links) bzw. bei 470 °C abgeschiedene (rechts) CuO-Schicht jeweils über der Depositionszeit bzw. CuO-Schichtdicke aufgetragen. Alle gezeigten Zahlenwerte sind in Elektronenvolt angegeben.

Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 für die beiden Grenzflächenexperimente dargestellt. In beiden Fällen sind sehr ähnliche Bandanpassungen zu beobachten. Für das auf der linken Seite gezeigte Experiment mit ungeheizter Schichtabscheidung liegt das Valenzband-Maximum von CuO näher am Fermi-Niveau. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Messungen an anderen Schichten, die bereits in Abbildung 7.3 auf der linken Seite gezeigt wurden. Dies hat eine Vergrößerung der Bandverbiegung im TiO₂-Substrat zur Folge. Die Versätze im Valenzband betragen somit 2,33 bzw. 2,43 eV für die ungeheizte bzw. die bei 470 °C präparierte Grenzfläche.

Im Falle des Experiments mit geheizter Schichtabscheidung ist eine identische Verschiebung der Emissionslinien von Substrat und Schicht zu beobachten. Dies bedeutet, dass es lediglich im Substrat zu einer Bandverbiegung von etwa 0,7 eV kommt. Für die ungeheizte Grenzfläche ist die Verschiebung der Schicht-Emission um 0,14 eV höher als die des Substrats. Dies spricht für eine geringe zusätzliche Bandverbiegung im CuO. Aufgrund ihrer schwachen Ausprägung wurde diese jedoch im Banddiagramm vernachlässigt, welches in Abbildung 7.8 für beide Experimente dargestellt ist.

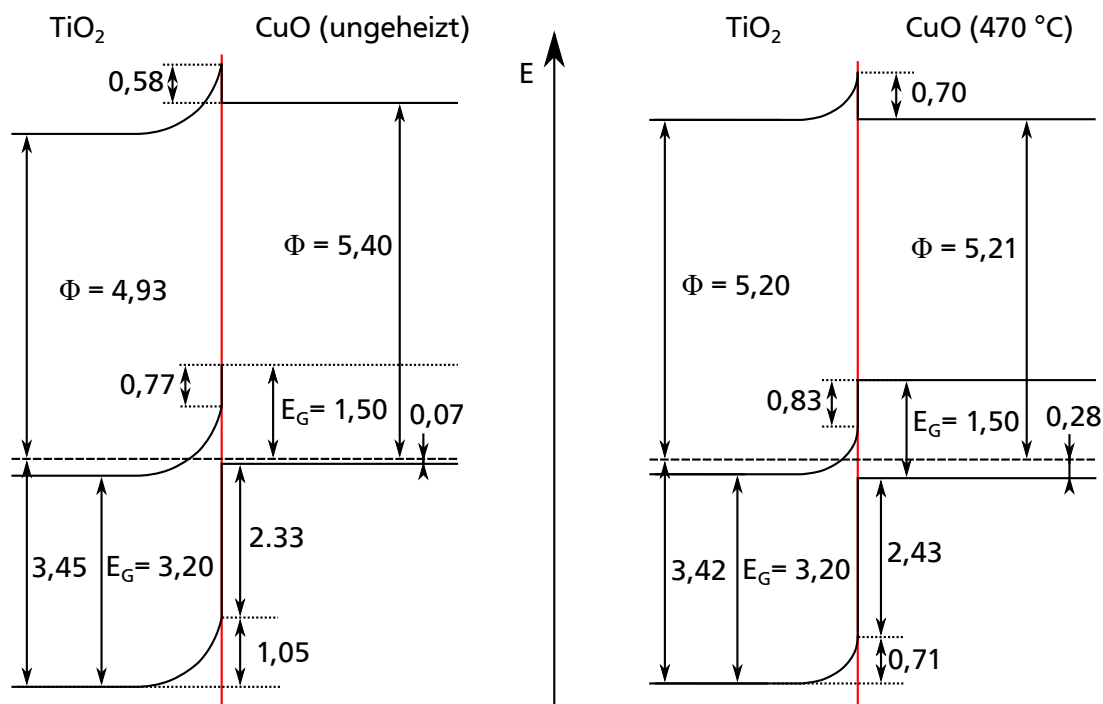


Abbildung 7.8: Banddiagramm der TiO₂|CuO-Grenzfläche für ungeheizt abgeschiedenes CuO (links) und 470 °C-Deposition (rechts). Austrittsarbeiten und Bandlücken der Materialien sowie weitere charakteristische Energiedifferenzen sind in Elektronenvolt angegeben. Es ist zu beachten, dass nur die Energieachse maßstabsgetreu aufgetragen ist. Die x-Achse ist hingegen nur schematisch dargestellt.

Auch hier sind die Ergebnisse zur ungeheizten Grenzfläche auf der linken Seite und die der 470 °C Grenzfläche auf der rechten Seite aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass bei beiden Experimenten das Fermi-Niveau innerhalb des TiO₂-Leitungsbands liegt und TiO₂ somit einen entarteten Halbleiter darstellt. In diesem Material wird die n-Dotierung durch Sauerstoffleerstellen hervorgerufen. Dies ist insofern bemerkenswert, da die Substrate für 12 h in Sauerstoff geheizt wurden. Die Herstellung von TiO₂ in einem Sprühpyrolyse-Verfahren führt offensichtlich zu Schichten mit hoher Defektdichte, die sich mit einer 400 °C Wärmebehandlung in sauerstoffreicher Atmosphäre nicht ausheilen lassen. Ähnliche Werte des Valenzband-Maximums wurden bereits in früheren

Experimenten beobachtet [86, 236, 237].

Beide Banddiagramme zeigen eine versetzte Anordnung der Energiebänder (*engl. staggered*), da sich sowohl Valenz- als auch Leitungsband des CuO energetisch oberhalb des zugehörigen Bandes im TiO₂ befinden. Bei Annahme einer Bandlücke von 1,5 eV für CuO (siehe Abschnitt 7.2) und einem Wert von 3,2 eV für TiO₂ [88] sowie unter Verwendung der Valenzband-Versätze aus Abbildung 7.7 ergeben sich Leitungsband-Versätze von etwa 0,8 eV. Durch diese Art von Bandanpassung können Elektronen, die im CuO durch Lichtabsorption generiert wurden, leicht in das TiO₂ injiziert werden. Jedoch kann der geringe energetische Abstand zwischen dem Valenzband-Maximum von CuO und dem TiO₂-Leitungsband-Minimum zur Rekombination von Elektron-Loch-Paaren an der Grenzfläche führen.

Des Weiteren sind in Abbildung 7.8 Versätze im Vakuumniveau zwischen CuO und TiO₂ von bis zu 0,7 eV zu beobachten. Diese Diskontinuitäten können von Grenzflächendipolen verursacht werden, welche wiederum durch ein Pinning des Fermi-Niveaus hervorgerufen werden können. Dies kann häufig an Grenzflächen von Oxiden beobachtet werden [19]. Im vorliegenden Fall sind diese Dipole hauptsächlich durch die relativ hohe Austrittsarbeit von TiO₂ begründet. Typischerweise werden Werte von etwa 4,4 eV für Anatas gemessen [236, 237]. Die erhöhte Austrittsarbeit kann mit dem Ausheizen der Substrate in Sauerstoff erklärt werden. Eine solche Behandlung führt zu einer Oxidation der Oberfläche und somit zu einer Vergrößerung der Austrittsarbeit und des Ionisationspotentials. Vergleichbares kann ebenfalls für SnO₂ beobachtet werden [233, 238, 239]. Wird nun für TiO₂ eine Austrittsarbeit von 4,4 eV angenommen, führt dies zum Verschwinden des Oberflächendipols.

Die CuO|Au-Grenzfläche

Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob sich Au als Material für den Rückkontakt in CuO-Solarzellen eignet, wurde ein weiteres Grenzflächenexperiment durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine CuO-Schicht bei 470 °C und 15 % Sauerstoff im Prozessgas auf ein Glas|ITO-Substrat abgeschieden. Anschließend wurde schrittweise Au bei Raumtemperatur mit 25 W RF-Leistung bei einem Druck von 0,5 Pa abgeschieden. Die XP-Spektren, die nach den jeweiligen Depositionsschritten aufgenommen wurden, sind in Abbildung A.1 im Anhang dargestellt.

Mit zunehmender Au-Schichtdicke ist eine Verbreiterung der Cu 2p_{3/2}-Emission hin zu kleineren Bindungsenergien zu beobachten. Die Cu LMM Auger-Linie weist eine zweite Komponente, ebenfalls auf der Seite geringerer Bindungsenergien, auf. Beide Phänomene deuten auf eine Reduktion des CuO während der Au-Deposition hin. Dies kann häufig bei der Abscheidung von Au auf eine oxidische Oberfläche beobachtet werden

[173–175].

Durch die Verbreiterung der Cu $2p_{3/2}$ -Emission konnte diese nicht exakt ausgewertet werden. Stattdessen wurde die Position des zugehörigen Satelliten verwendet, welche dem Cu⁺² Oxidationszustand zugeordnet werden kann. Die Verschiebung des Satelliten mit zunehmender Au-Schichtdicke verläuft parallel zu der des Cu LMM Auger-Signals, wie auf der linken Seite von Abbildung 7.9 gezeigt ist. Die Energiedifferenz zwischen dem ersten und letzten Messpunkt beläuft sich für beide Emissionslinien auf 0,24 eV. Die Lage der O 1s-Emission weist hingegen nur geringe Änderungen auf. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die ursprüngliche CuO-Emission durch Signale überlagert wird, die von Sauerstoff-Adsorbaten auf der Au-Oberfläche stammen.

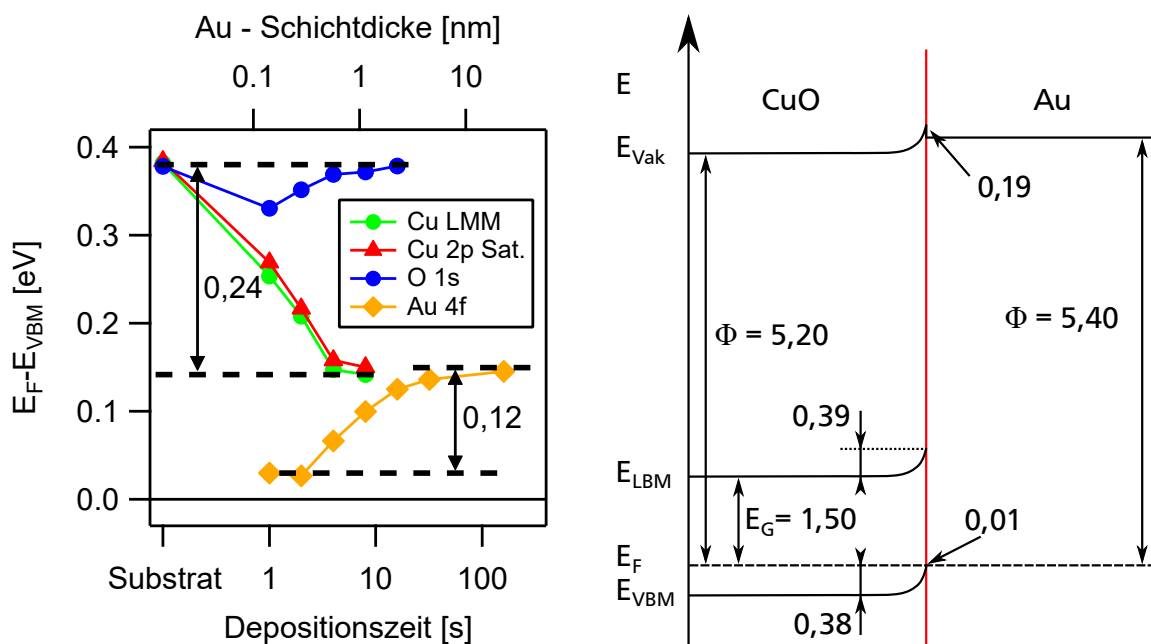


Abbildung 7.9: Bandanpassung (links) und Banddiagramm (rechts) der CuO|Au-Grenzfläche.

Die Bindungsenergie der Au 4f-Emission liegt bei höheren Werten, als für metallisches Au berichtet wird [203]. Für niedrige Bedeckungsgrade kann dies durch eine Aufladung in Folge einer sogenannten Coulomb-Blockade entstehen. Hierbei können leitfähige Objekte mit einer Ausdehnung im Nanometer-Bereich keine elektrischen Ladungen mit ihrer Umgebung austauschen, da ihre elektrische Kapazität zu gering ist [240, 241]. Dieser Effekt kann jedoch nicht erklären, wieso die Bindungsenergie der Au 4f-Emission mit zunehmender Au-Schichtdicke weiter ansteigt. Bei einer Schichtdicke von etwa 10 nm ist des Weiteren eine um 0,15 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Fermi-Kante zu beobachten. Es ist hierbei von einer realen Verschiebung auszugehen, da am Messtag eine Kalibrierung mit Hilfe einer gereinigten Ag-Folie durchgeführt wurde.

Wird eine metallische Schicht auf einem Halbleiter abgeschieden, kann es durch die Bestrahlung mit einer Röntgenquelle zu einer induzierten Photospannung kommen. Eine solche Spannung könnte den beobachteten Versatz in der Bindungsenergie der Au-Emissionen verursachen [242]. Ist dies der Fall, so müssten die 0,15 eV zu den 0,24 eV Verschiebung der Cu-Emissionen addiert werden, um die Bandverbiegung im CuO zu erhalten. Der resultierende Wert von 0,39 eV bringt das CuO-Valenzband-Maximum auf Höhe des Fermi-Niveaus. Daraus kann geschlossen werden, dass Au einen idealen ohmschen Kontakt zu CuO bildet. Unter dieser Annahme wurde ein Banddiagramm erstellt, welches auf der rechten Seite von Abbildung 7.9 gezeigt ist. Da während dieses Grenzflächenexperiments keine UPS-Messungen möglich waren, wurden die Austrittsarbeiten von Schichten, die mit gleichen Depositionsparametern abgeschieden wurden, übernommen. Der geringe Versatz im Vakuumniveau von 0,19 eV deutet auf einen zu vernachlässigenden Grenzflächendipol hin. Abschließend ist zu sagen, dass Au ein gutes Kontaktmaterial für CuO darstellt.

Die CuO|ITO- und CuO|RuO₂-Grenzfläche

Abschließend sollen im Folgenden die Ergebnisse der CuO|ITO- und CuO|RuO₂-Grenzflächenexperimente behandelt werden. In beiden Fällen wurde ein Glas|ITO-Substrat verwendet. Auf dieses wurde zunächst eine CuO-Schicht bei 300 °C und einem Sauerstoffanteil im Prozessgas von 15 % abgeschieden. Anschließend folgten schrittweise Depositionen von dünnen ITO- bzw. RuO₂-Schichten, welche jeweils ungeheizt durchgeführt wurden.

Eine ausführliche Zusammenstellung der gemessenen Spektren ist im Anhang in den Abbildungen A.2 und A.3 zu finden. Bei der CuO|RuO₂-Grenzfläche kommt es, wie schon bei der Abscheidung von Au, zu einer leichten Verbreiterung des Cu 2p_{3/2}-Signals zu geringeren Bindungsenergien. Eine Reduktion des CuO ist in diesem Fall jedoch unwahrscheinlicher, da das RuO₂ in sauerstoffhaltiger Atmosphäre reaktiv abgeschieden wurde.

Bei der CuO|ITO-Grenzfläche bietet sich ein etwas anderes Bild. Hier kommt es zu einer Verschmälerung des Cu 2p_{3/2}-Signals bei gleichzeitiger Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien. Des Weiteren nimmt die Intensität der Satellitenstruktur relativ zur Hauptemission stark ab. Der Satellit entsteht durch einen Ladungstransfer vom O 2p- zum Cu 3d-Orbital [243]. Eine Verringerung der Intensität legt nahe, dass die ITO-Schicht auf dem CuO diesen Ladungstransfer in Grenzflächennähe erschwert. Dies könnte durch eine Verarmung an Sauerstoff im CuO hervorgerufen werden. Infolge dessen könnte es zu einer Verschmälerung der Hauptemission durch eine Erhöhung der Lebensdauer des angeregten Zustandes kommen. Diese kommt zustande, da die

Wahrscheinlichkeit des Rücktransfers eines Elektrons von einem Sauerstoffion ebenfalls verringert wird. Eine teilweise Reduktion des CuO durch das aufwachsende ITO kann ebenfalls zu einer veränderten Form der Cu-Emissionen führen. In diesem Fall kann eine Reduktion jedoch als unwahrscheinlich angesehen werden, da die Hauptemissionslinie von Cu₂O und metallischem Kupfer bei geringeren Bindungsenergien liegt als die des CuO. Bei einer teilweisen Reduktion des Materials sollte es also eher zu einer Verbreiterung des Signals kommen, da sowohl oxidierte, als auch reduzierte Spezies vorhanden sind. Die vorliegende Messung weist jedoch eine Verschmälerung der Cu 2p-Hauptemission auf.

Die übrigen Rumpfniveau-Emissionen zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Allerdings ist zu beobachten, dass das Ru 3d-Signal sein Erscheinungsbild in Abhängigkeit der Schichtdicke stark verändert. Dies wird jedoch auch bei anderen Grenzflächenexperimenten mit RuO₂ beobachtet und tritt ebenfalls für andere Übergangsmetalloxide wie beispielsweise NiO auf. Mögliche Ursachen hierfür sollen in Abschnitt 8.1.3 näher betrachtet werden.

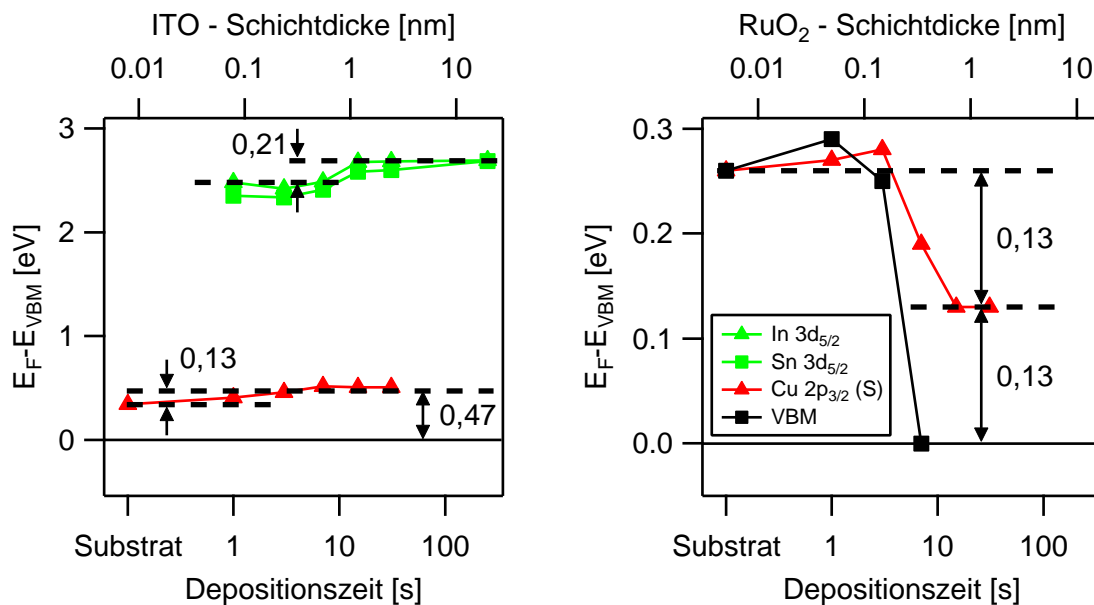


Abbildung 7.10: Bandanpassungen der CuO|ITO- (links) und CuO|RuO₂-Grenzflächen (rechts). Die Legende beinhaltet die Graphen beider Diagramme. Die Abkürzung (S) steht für die Verwendung des Satellits der Cu 2p_{3/2}-Emission.

Zur Auswertung der Bandanpassungen wurde erneut jeweils der Cu 2p_{3/2}-Satellit verwendet. Des Weiteren wurden die Positionen der In 3d_{5/2}- sowie der Sn 3d_{5/2}-Emissionen bestimmt. Im Falle der CuO|RuO₂-Grenzfläche wurde für die ersten drei Messungen zum Vergleich das Valenzband-Maximum direkt bestimmt. Eine Darstellung der Bandanpassungen ist in Abbildung 7.10 für CuO|ITO (links) und CuO|RuO₂ (rechts) gegeben. Bei dem Experiment mit ITO als Kontaktmaterial stellt sich eine geringe Band-

verbiegung im CuO von 0,13 eV ein, die zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau führt. Für ITO ergibt sich ebenfalls eine sehr geringe Verschiebung von 0,08 eV.

Bei der CuO|RuO₂-Grenzfläche zeigt sich während der ersten drei Messungen keine signifikante Änderung des Valenzband-Maximums. Anschließend stellt sich auch hier eine Bandverbiegung von 0,13 eV ein, diesmal jedoch, wie wegen der höheren Austrittsarbeit von RuO₂ zu erwarten, in Richtung des Fermi-Niveaus. Ein Vergleich mit den direkt bestimmten Werten des Valenzband-Maximums zeigt, dass sich während der ersten beiden Abscheidungen noch keine definierte RuO₂-Schicht ausgebildet hat. In diesem Zustand besitzt das RuO₂ vermutlich noch keinen metallischen Charakter. Beim vierten und fünften Depositionsschritt wird die Entstehung einer Fermi-Kante beobachtet, was die Induzierung einer Bandverbiegung im CuO zur Folge hat.

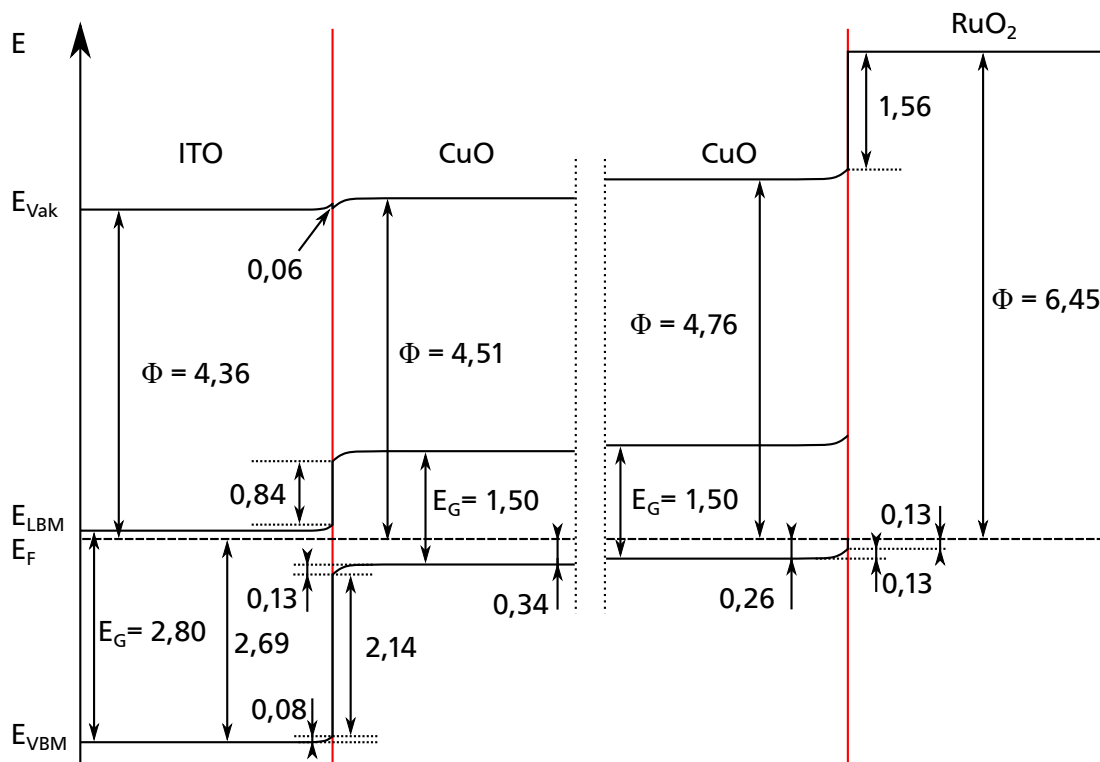


Abbildung 7.11: Banddiagramme der CuO|ITO- und CuO|RuO₂-Grenzflächen. Es ist zu beachten, dass entgegen der Darstellung die CuO-Schicht jeweils als Substrat dient. Alle Zahlenwerte sind in eV angegeben.

Das zugehörige Banddiagramm zu den beiden Grenzflächen ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Auch wenn ITO hier auf der linken Seite dargestellt ist, diente CuO nach wie vor in beiden Experimenten als Substrat. Um geringe Unterschiede in der Austrittsarbeit sowie im Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum der jeweiligen CuO-Schichten berücksichtigen zu können, wurden deren Energieniveaus getrennt

voneinander dargestellt. Die CuO|ITO-Grenzfläche verhält sich ähnlich zur TiO₂|CuO-Grenzfläche. Auch hier entsteht eine versetzte Anordnung der Energiebänder. Das ITO ist zwar stark n-dotiert, jedoch nicht entartet, da es ungeheizt abgeschieden wurde. Es entsteht ein Valenzband-Versatz von 2,14 eV. Für die Bandlücke von ITO wurde ein Literaturwert von 2,80 eV verwendet [61, 73, 75]. Zusammen mit der 1,50 eV Bandlücke von CuO ergibt sich ein Leitungsbandversatz von 0,84 eV. Elektronen können also auch hier ungehindert vom CuO in das ITO injiziert werden. Die Vakuumniveaus der beiden Materialien sind an der Grenzfläche gut aneinander angepasst, es ist also nicht von einem Grenzflächendipol auszugehen.

Analog zeigt die Grenzfläche zu RuO₂ Übereinstimmungen mit der zu Au. Die Bandverbiegung im CuO ist jedoch schwächer ausgeprägt, wodurch eine Schottky-Barriere für Löcher von 0,13 eV entsteht. Im Vakuumniveau ist ein sehr großer Versatz von 1,56 eV zu beobachten. Dies ist in der hohen gemessenen Austrittsarbeit von 6,45 eV für RuO₂ begründet, welche bereits in vorangegangenen Experimenten beobachtet wurde [244–246]. Ergebnisse der Bachelorarbeit von Ramis Hertwig zeigten jedoch, dass die hohen gemessenen Austrittsarbeiten vermutlich durch die Adsorption von Sauerstoff auf der RuO₂-Oberfläche hervorgerufen werden und Werte von in etwa 5,5 eV realistischer erscheinen [247]. Dadurch würde sich der Grenzflächendipol auf ungefähr 0,5 eV reduzieren.

Zusammenfassung der CuO-Grenzflächenexperimente

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich das Fermi-Niveau an CuO-Grenz- und Oberflächen in allen beobachteten Fällen zwischen 0 und 0,5 eV bewegt. Es handelt sich also immer um einen p-Halbleiter. Eine geringe Bandverbiegung weg vom Fermi-Niveau von 0,13 eV war nur durch Aufbringen von ITO möglich. Es ist wahrscheinlich, dass das Fermi-Niveau im Bereich von 0,5 eV über dem Valenzband-Maximum gepinnt ist. Auch in der Literatur wurden ausschließlich Berichte von p-Typ CuO gefunden [12–14].

Des Weiteren ist zu sagen, dass mit Au und RuO₂ zwei geeignete Materialien als Rückkontakt für CuO zur Verfügung stehen. Beide bilden keine oder eine nur geringe Schottky-Barriere für Löcher. Hingegen sind ITO und TiO₂ nur bedingt als Frontkontakt in einer Solarzelle mit CuO-Absorber geeignet. Zwar ist die Injektion von Elektronen in beide Materialien möglich, jedoch sind die Leitungsbander unzureichend an das Leitungsband des CuO angepasst. Hierdurch kann es zu Rekombination von Elektron-Loch-Paaren an der Grenzfläche kommen. Des Weiteren ist dadurch mit nur geringen Photospannungen zu rechnen.

Außerdem ist auffällig, dass sich bei der CuO|ITO-Grenzfläche mit 2,14 eV ein

Valenzband-Versatz einstellt, der dem der $\text{TiO}_2|\text{CuO}$ -Grenzflächen mit 2,33 bzw. 2,43 eV für das ungeheizte bzw. das bei 470 °C durchgeführte Experiment, ähnlich ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der sogenannten gemeinsamen Anionen-Regel (engl. *common anion rule*) [33]. Diese besagt, dass Materialien deren Valenzbänder von Zuständen des gleichen Anions, in diesem Falle von den O 2p-Zuständen, dominiert werden, einen nur geringen Valenzband-Versatz aufweisen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die $\text{TiO}_2|\text{ITO}$ -Grenzfläche einen Versatz der Valenzbänder von maximal 0,3 eV aufweisen sollte, auch wenn diese Grenzfläche nicht direkt untersucht wurde. Dies Art der Transitivität wird auch für andere Materialkombinationen beobachtet [118].

Eine ausführliche Diskussion der Lage der Energiebänder von CuO relativ zu anderen Oxiden ist in Kapitel 10 zu finden.

7.2 Bandlückenbestimmung

Um Aufschluss über die Größe und den Charakter der Bandlücke von CuO zu erhalten, wurden Transmissions-Messungen an den neun Proben durchgeführt, welche in Tabelle 7.1 aufgelistet sind. Die Ergebnisse der Bandlückenbestimmung sind in Abbildung 7.12 dargestellt.

Im oberen Teil des Bildes ist die Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen. Hier sind relativ große Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben zu beobachten. Dies liegt jedoch hauptsächlich an der variierenden Schichtdicke. Dadurch bilden sich auch unterschiedliche Interferenzmuster aus, die sich in Form von Oszillationen bei hohen Wellenlängen darstellen. Alle Proben haben jedoch gemein, dass es bei ca. 800 nm zu einem Einbruch in der Transmission kommt.

Aus den optischen Messungen wurde anschließend der Absorptionskoeffizient nach Gleichung 4.17 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.12 auf der linken Seite unten dargestellt. Dieser Graph enthält ebenfalls eine Legende, die repräsentativ für die gesamte Abbildung ist. Es ist zu sehen, dass sich der Absorptionskoeffizient bis hin zu einer Größenordnung von 10^5 cm^{-1} erstreckt. Dies lässt auf einen direkten Übergang schließen. Indirekte Bandlücken liegen hier eher im Bereich von 10^3 cm^{-1} [248, 249]. Ein weiteres Indiz für eine direkte Bandlücke besteht in der dunklen Farbe von Schichten mit wenigen 100 nm Dicke.

Daher wurde ein Tauc-Plot für direkte Übergänge nach Gleichung 4.18 erstellt, welcher unten rechts in Abbildung 7.12 gezeigt ist. Hier ist zu erkennen, dass sich für alle Proben ein linearer Bereich ausbildet, der durch Extrapolation zu einer Bandlücke von ca. 1,5 eV führt. Die verschiedenen Schichten zeigen hier nur geringe Abweichungen voneinander. In Bezug auf die Abscheidebedingungen konnte keine signifikante Abhängigkeit zwischen Bandlücke und Substrat-Temperatur bzw. Sauerstoffgehalt im

Prozessgas gefunden werden. Wie bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben, werden für die Bandlücke von CuO in der Literatur Werte zwischen 1 und 2 eV angegeben. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Messergebnissen.

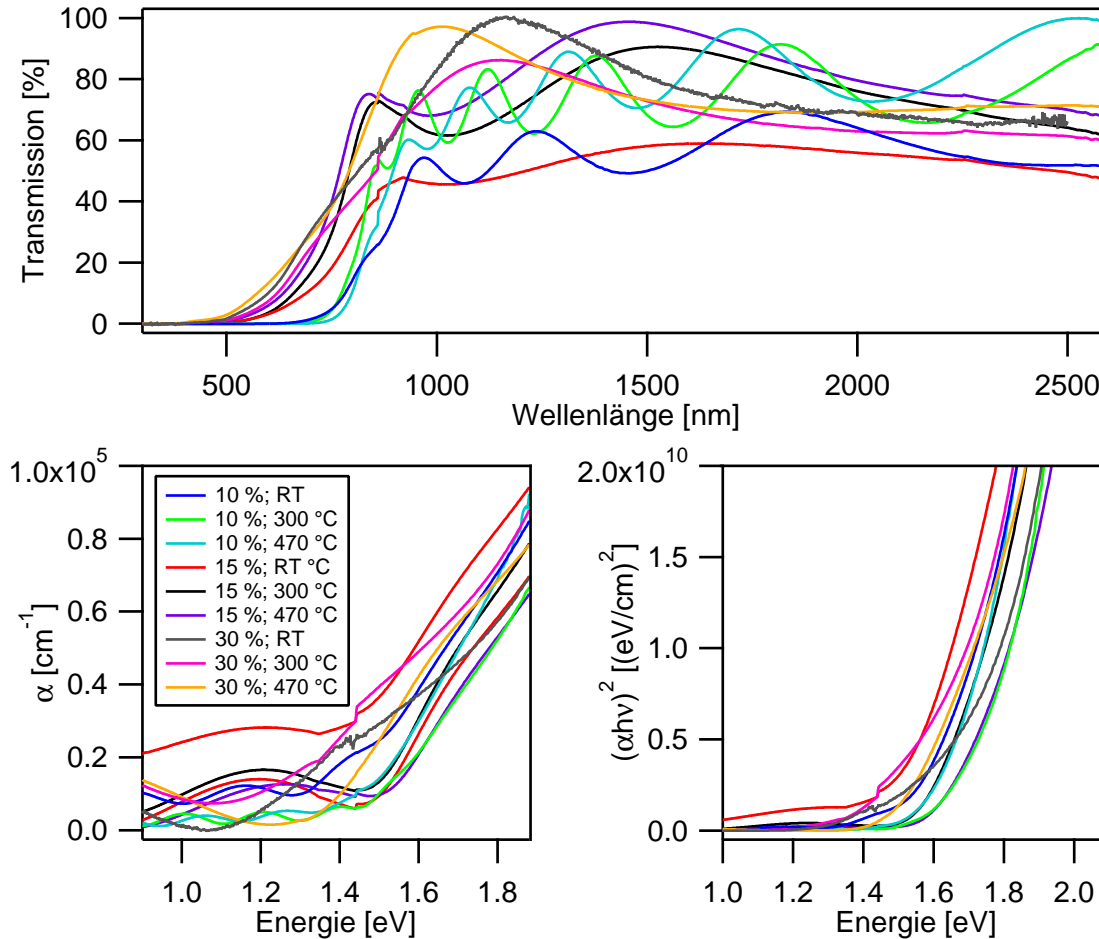


Abbildung 7.12: Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von dünnen CuO-Schichten. Die gemessenen Transmissions-Spektren sind im oberen Diagramm dargestellt. Weiterhin sind die daraus resultierenden Absorptionskoeffizienten (unten links) sowie ein Tauc-Plot für direkte Übergänge (unten rechts) in Abhängigkeit der Energie aufgetragen. Die jeweiligen Depositionsparameter für Substrat-Temperatur und Sauerstoffgehalt im Prozessgas können der Legende entnommen werden. Die Farbkodierung ist für alle drei Diagramme einheitlich.

Die breite Streuung der Literaturwerte ist vor allem durch die Auswertung mittels Tauc-Plots zu begründen. Die so erhaltenen Werte der Bandlücke können stark von der verwendeten Skala der Ordinate abhängen. Deshalb wurde in dieser Arbeit generell darauf geachtet, optische Messungen des jeweiligen Materialsystems in Tauc-Plots mit einem einheitlichen Bereich des Absorptionskoeffizienten aufzutragen. Somit kann zumindest eine Vergleichbarkeit der Proben relativ zueinander gewährleistet werden.

In der Literatur sind auch Bandstrukturechnungen zu finden, die zu einem indirekten

Übergang für CuO führen [100]. Lany berechnete hiernach eine indirekte Bandlücke von 1,19 eV und den energetisch geringsten direkten Übergang bei 1,40 eV [250]. Infolgedessen wurde auch ein Tauc-Plot für indirekte Übergänge erstellt, welcher jedoch zu sehr ähnlichen Bandlücken wie die in Abbildung 7.12 gezeigte Auftragung führte. Dies ist auch zu erwarten, da die optischen Übergänge in dünnen Schichten von der jeweils kleinsten direkten Bandlücken dominiert werden sollten. Diese ist mit 1,40 eV in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen.

7.3 Elektrische Messungen

Im folgenden Abschnitt werden Messungen zu den elektrischen Eigenschaften von dünnen CuO-Schichten beschrieben. Diese unterteilen sich in Messungen bei Raumtemperatur und in eine temperaturabhängige Charakterisierung. Im ersten Fall wurden die Proben nach der Abscheidung vermessen, ohne dass sie einer weiteren Behandlung unterzogen wurden. Im zweiten Fall wurden die Proben mit einem Temperaturprogramm in unterschiedlichen Atmosphären behandelt und simultan deren elektrischer Widerstand gemessen.

7.3.1 Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

Zunächst wurden Messungen des elektrischen Widerstandes in einem linearen Vier-Punkt-Messaufbau bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 7.13 aufgetragen. Hier ist der spezifische Widerstand der Proben logarithmisch in Abhängigkeit der aus *in-situ* XPS-Messungen an der jeweils selben Schicht bestimmten Bindungsenergie des Valenzband-Maximums relativ zum Fermi-Niveau dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem Valenzband-Maximum eine exponentielle Erhöhung des spezifischen Widerstandes verknüpft ist. Dieser bewegt sich in einem Bereich von vier Größenordnungen zwischen etwa 0,1 und einigen 100 Ω cm.

Wie bereits auf der linken Seite in Abbildung 7.3 dargestellt, besteht auch ein Zusammenhang zwischen Substrat-Temperatur und der Position des Valenzband-Maximums. Dies wird in Abbildung 7.13 erneut durch die unterschiedlichen Symbole veranschaulicht. Zusammenfassend ergibt sich, dass eine ungeheizt abgeschiedene Probe durch die stärkere p-Dotierung einen geringeren spezifischen Widerstand aufweist als eine bei 300 oder 470 °C abgeschiedene Probe. Die exponentielle Abhängigkeit zwischen Widerstand und Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum ist für ein halbleitendes Material ebenfalls zu erwarten.

In Abbildung 7.13 ist des Weiteren ein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der

CuO-Proben und deren spezifischen Widerstand zu erkennen. Höhere Schichtdicken sind hierbei durch größere Symbole dargestellt und führen zu ebenfalls höheren Widerständen. Dies kann durch Korngrenzen erklärt werden, die elektrisch besser leiten als die Körner selbst. Typischerweise erhöht sich die Korngröße mit zunehmender Schichtdicke, was zu einer Verringerung der Korngrenzendichte führt. Im Falle von leitfähigen Korngrenzen sollte die Schichtleitfähigkeit also mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Weitere Indizien hierfür liefern temperaturabhängige elektrische Messungen, die im folgenden Abschnitt besprochen werden.

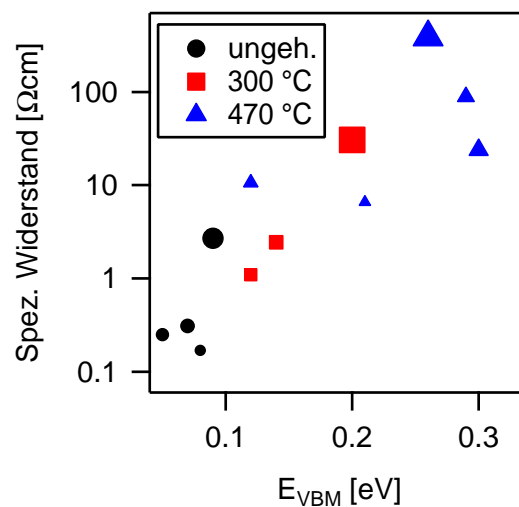


Abbildung 7.13: Spezifischer Widerstand aufgetragen über den aus XPS-Messungen bestimmten Valenzband-Maxima. Alle elektrischen Messungen wurden bei Raumtemperatur, in linearer Vier-Punkt-Geometrie durchgeführt. Während sich die angegebenen Temperaturen auf die Deposition bezieht, steht die Größe der verwendeten Symbole in Korrelation mit der Schichtdicke der Proben. Größere Symbole sind hierbei gleichbedeutend mit höheren Schichtdicken.

7.3.2 Einfluss von Temperatur und Atmosphäre auf die Leitfähigkeit

In einem weiteren Experiment wurde der spezifische Widerstand zweier CuO-Schichten zeitgleich vermessen, während die Proben einem Temperaturprogramm für die Dauer von etwa 90 h ausgesetzt waren. Die Messung fand unter einer Atmosphäre bestehend aus 80 % Argon und 20 % Sauerstoff statt. Sowohl das Temperaturprofil als auch der resultierende spezifische Widerstand der Proben ist auf der linken Seite von Abbildung 7.14 in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.

Die Schichten wurden jeweils auf Quarzglassubstraten ungeheizt bzw. bei 400 °C abgeschieden. Der verwendete Messaufbau wurde innerhalb der Arbeitsgruppe konstruiert

und macht sich die Van-der-Pauw-Geometrie zu nutze [65]. Die Proben wurden simultan von Raumtemperatur auf 400 °C geheizt, wobei eine Heizrate von 0,4 K/min verwendet wurde. Nach einer Haltezeit von 5 h wurden beide Proben mit identischer Rate abgekühlt. Nach einer weiteren Haltezeit von 3 h wurde die gleiche Temperaturbehandlung wiederholt.

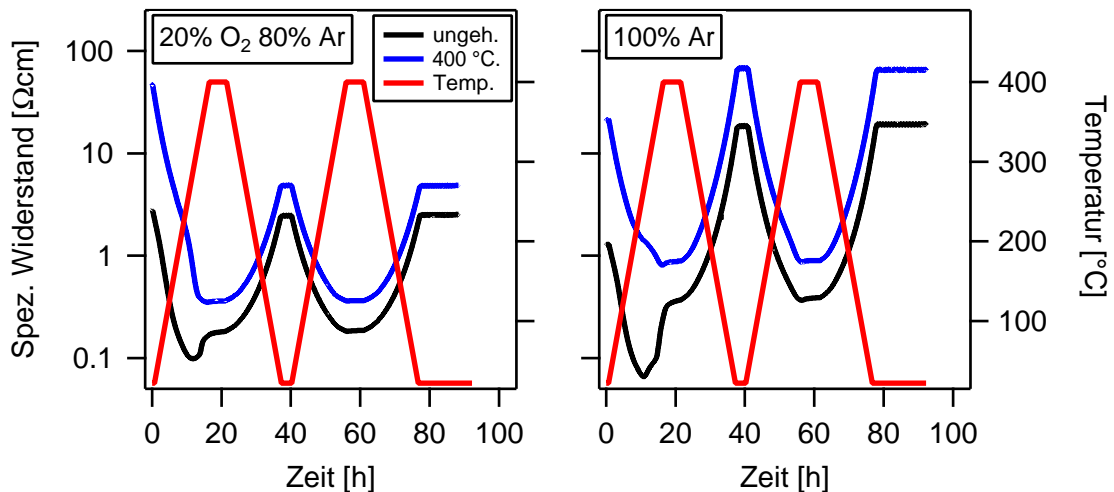


Abbildung 7.14: Temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstands von dünnen CuO-Schichten in Van-der-Pauw-Geometrie. Die Messungen wurden jeweils für eine ungeheizt sowie eine bei 400 °C abgeschiedene Probe in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (links) und in reinem Argon (rechts) durchgeführt.

Zum Beginn der Messung ist der spezifische Widerstand der 400 °C-Probe um eine Größenordnung höher als der der ungeheizt abgeschiedenen Probe. Wie für ein halbleitendes Material zu erwarten sinkt der Widerstand beider Proben mit zunehmender Temperatur. Im Falle der ungeheizt abgeschiedenen Probe ist jedoch ein erneuter Anstieg des Widerstandes bei Temperaturen über ungefähr 300 °C zu beobachten. Die Messkurve der 400 °C-Probe zeigt hingegen nur eine leichte Auffälligkeit bei 200 °C. Beide Merkmale treten im zweiten Zyklus des Temperaturprofils nicht mehr auf. Daraus lässt sich auf einen Kristallisationsprozess schließen, was, wie im folgenden Abschnitt gezeigt, durch XRD-Messungen bestätigt werden konnte. Zwar besitzt die ungeheizt abgeschiedene Probe im zweiten Zyklus weiterhin einen leicht geringeren spezifischen Widerstand als die 400 °C-Probe, jedoch bewegen sich nun beide Widerstände in der selben Größenordnung. Die Temperaturabhängigkeit beider Messkurven entspricht hier vollständig dem Verhalten, welches für einen Halbleiter zu erwarten ist.

Das Experiment wurde mit identisch präparierten Proben erneut durchgeführt. Diesmal jedoch unter einer Atmosphäre bestehend aus reinem Argon. Die resultierenden Ergebnisse sind auf der rechten Seite in Abbildung 7.14 dargestellt. Zu Beginn sind die Widerstände vergleichbar zu denen im vorherigen Experiment. Während des ers-

ten Temperaturanstiegs nimmt auch hier der spezifische Widerstand der Proben ab und zeigt dabei sehr ähnliche Merkmale wie unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Dies legt nahe, dass deren Ursache in einer thermisch angeregten Änderung der strukturellen Ordnung begründet ist und nicht in einer Änderung des Sauerstoffgehaltes der Proben. Auch in diesem Experiment treten beide Merkmale im zweiten Zyklus des Temperaturprogramms nicht mehr auf.

Das Heizen in reinem Argon führt zu einem stärkeren Anstieg des spezifischen Widerstandes als in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Der höhere Widerstand bei geringeren Sauerstoffpartialdrücken ist in Übereinstimmung mit dem p-leitenden Charakter der Schichten, der durch die Kombination von PES- und Transmissions-Messungen bestimmt wurde [251].

Des Weiteren weist die Abhängigkeit des Widerstandes vom Sauerstoffpartialdruck auf ein Gleichgewicht der Defektkonzentration hin. Daher ist es ungewöhnlich, dass die ungeheizt abgeschiedenen Proben auch nach der Temperaturbehandlung und unabhängig von der Gaszusammensetzung einen niedrigeren Widerstand als die 400 °C-Proben aufweisen. Eine mögliche Erklärung könnte in der unterschiedlichen Korngröße der Proben begründet sein. Es ist dabei zu erwarten, dass die ungeheizt abgeschiedenen Proben über kleinere Körner verfügen. Daher kann es sich nur um Korngrenzen handeln, die zu einer Anreicherung von Löchern führen und somit leitfähig sind. Isolierende Korngrenzen könnten den geringeren Widerstand der ungeheizt abgeschiedenen Schichten nicht erklären. Für Cu₂O-Proben konnte ebenfalls eine Ladungsträgeranreicherung an Korngrenzen beobachtet werden [252].

Ausgehend von den gemessenen spezifischen Widerständen im Bereich von 1-10 Ω cm und unter Annahme einer Ladungsträgerbeweglichkeit von 0,01 cm² V⁻¹ s⁻¹ [18] ergeben sich Ladungsträgerkonzentrationen von 0,6 - 6 × 10²⁰ cm⁻³. Diese Größenordnungen sind konsistent mit den, durch XPS bestimmten geringen Differenzen zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau für ungeheizt abgeschiedene CuO-Schichten. Durch Anreicherung von Löchern an den Korngrenzen wird die Ladungsträgerkonzentrationen lokal noch weiter erhöht. Dies ist unvorteilhaft für Absorbermaterialien in Solarzellen, da somit sowohl ein Pinning des Fermi-Niveaus als auch eine Rekombination von Ladungsträgern gefördert wird. Leitfähige Korngrenzen können des Weiteren zu Kurzschlüssen innerhalb einer Solarzelle führen.

Aus den jeweils zweiten Zyklen der Experimente wurden, mit Hilfe von Arrhenius-Plots, Aktivierungsenergien bestimmt. Für beide in sauerstoffreicher Atmosphäre geheizten Proben ergaben sich Werte von 120 meV. Bei den Messungen in reinem Argon wurden etwas höhere Aktivierungsenergien von ca. 200 meV berechnet. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die in sauerstoffreicher Atmosphäre geheizten Proben im Allgemeinen einen geringeren spezifischen Widerstand aufweisen. Durch deren stärkere p-Dotierung wird weniger Energie benötigt um Elektronen vom Valenzband

in Akzeptor-Zustände zu Überführen, als es bei den in Argon geheizten Proben der Fall ist.

Alle Proben, die in den Experimenten zur temperaturabhängigen Leitfähigkeit verwendet wurden wiesen eine vergleichbar Schichtdicke im Bereich zwischen 500 und 570 nm auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Schichtdickeneffekte im Bezug auf die Leitfähigkeit der Proben in diesen Versuchen vernachlässigt werden können.

7.4 XRD-Messungen

Zur Bestimmung der Struktur und Kristallinität von CuO-Schichten wurden XRD-Messungen in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie durchgeführt. Auf der linken Seite in Abbildung 7.15 sind die Ergebnisse zu den ungeheizt abgeschiedenen Proben gezeigt. Die Messungen an 400 °C-Proben sind auf der rechten Seite dargestellt. Beide Schichten wurden jeweils vor und nach einer Temperaturbehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vermessen. Es handelt sich hierbei um ein vergleichbares Temperaturprogramm wie es bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde.

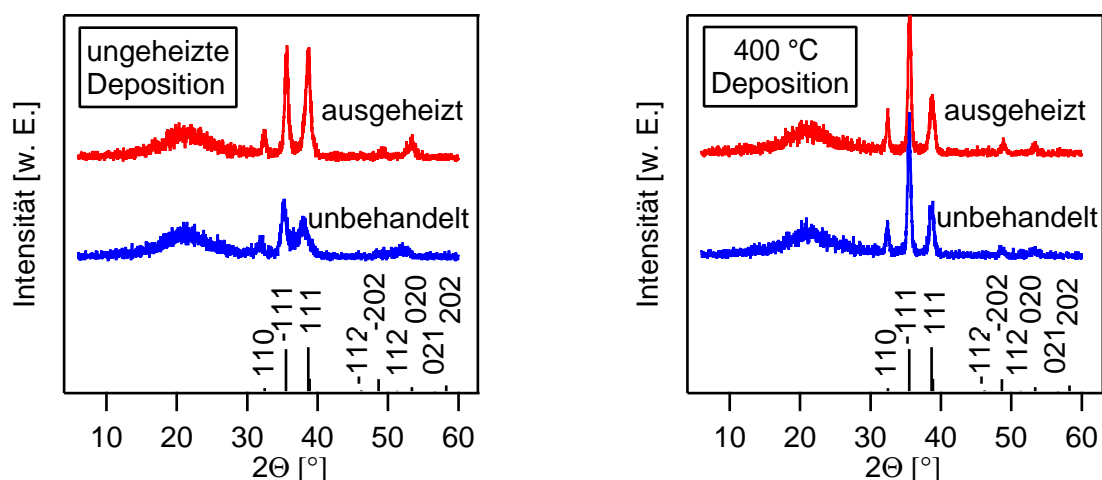


Abbildung 7.15: XRD-Messungen an ungeheizt, sowie bei 400 °C abgeschiedene CuO-Schichten. Die Proben wurden anschließend bei 400 °C ausgeheizt und erneut vermessen.

Im unteren Bereich der beiden Graphen sind die Positionen und Indizes der für CuO zu erwartenden Reflexe dargestellt [PDF 01-080-1916]. Zunächst ist zu beobachten, dass beide Proben sowohl vor als auch nach der Temperaturbehandlung ausschließlich Reflexe aufweisen, die der CuO-Phase zugeordnet werden können. Auch die bei Raumtemperatur abgeschiedene Schicht zeigt zumindest eine teilweise Kristallinität. Bei dieser Probe wird durch das Ausheizen eine deutliche Kristallisation hervorgerufen.

Hingegen wird bei der 400 °C-Probe nur ein leichter Anstieg der Kristallinität beobachtet. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ausheizexperimenten, die im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurden.

7.5 CuO-Solarzellen

Die Proben der ungeheizt und geheizt durchgeführten Experimente zur $\text{TiO}_2|\text{CuO}$ -Grenzfläche wurden anschließend dazu verwendet, um testweise Solarzellen herzustellen. Hierzu wurden auf die CuO-Schichten jeweils quadratische Au-Kontakte mit einer Fläche von 1 mm^2 aufgebracht. Dies geschah ebenfalls mit Hilfe von Magnetron-Kathodenzerstäubung, jedoch wurde hierzu ein sogenannter Sputter-Coater des Typs Q300T D von Quorum verwendet. Die Schichtdicke der CuO-Absorber beläuft sich auf etwa 70 nm.

Die gemessenen Dunkel- und Hell-Kennlinien sind in Abbildung 7.16 auf der linken Seite bzw. in der Mitte dargestellt. Zur Beleuchtung wurde ein AM 1,5 Spektrum mit einer Leistungsdichte von 1000 W m^{-2} verwendet. Beide Zellen zeigen eine offene Klemmspannung geringer als 0,15 V und eine Kurzschlussstromdichte von etwa $0,05 \text{ mA/cm}^2$. Die niedrige Photostromdichte lässt auf eine unzureichende Auskopplung der generierten Elektron-Loch-Paare schließen. Dies ist in der Regel auf eine geringe Diffusionslänge der Ladungsträger zurückzuführen, was wiederum durch eine hohe Defektkonzentration oder Grenzflächenrekombination zu erklären ist.

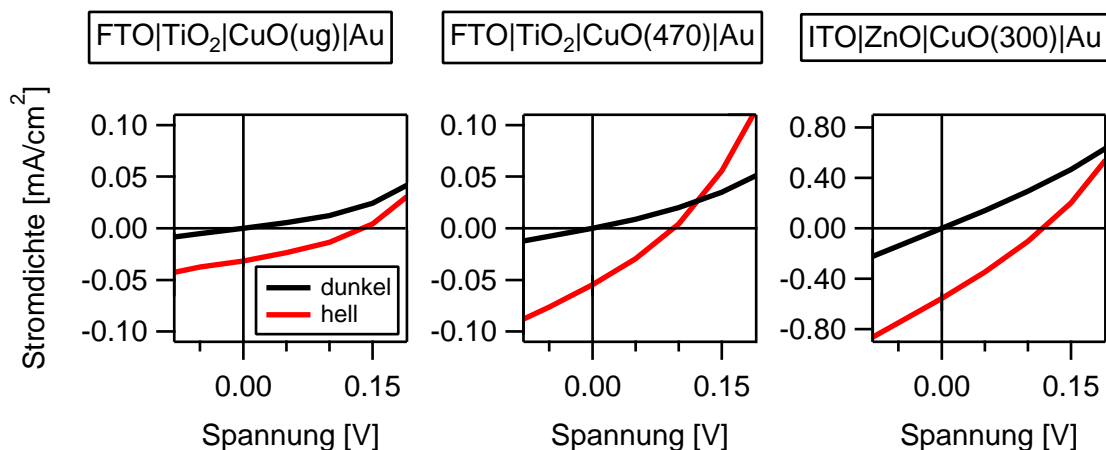


Abbildung 7.16: Zusammenstellung der J/U-Kennlinien von CuO-Solarzellen mit unterschiedlicher Schichtstruktur. Die CuO-Schichten wurden ungeheizt (ug) bzw. bei 300 und 470 °C abgeschieden. Dunkel- und Hell-Kennlinie sind jeweils in schwarz bzw. rot dargestellt.

Ein Indiz für eine hohe Defektdichte in CuO ist auch durch die Abwesenheit einer Bandverbiegung im CuO bei der $\text{TiO}_2|\text{CuO}$ -Grenzfläche gegeben (vergleiche Abschnitt 7.1.3).

Eine stark ausgeprägte Rekombination an der $\text{TiO}_2|\text{CuO}$ -Grenzfläche ist ebenfalls wahrscheinlich aufgrund der versetzt angeordneten Bänder mit einem großen Unterschied in der energetischen Lage der Leitungsbänder (siehe Abbildung 7.8). Zum Vergleich wurden auch Solarzellen mit dickeren CuO-Absorbern hergestellt. Diese zeigten jedoch nur geringfügig höhere Photoströme bei gleichzeitig noch kleinerer offener Klemmspannung. Das weist ebenfalls darauf hin, dass im Falle von CuO nicht die Lichtabsorption sondern der Ladungsträgertransport ein Problem darstellt.

Die Photospannungen der Solarzellen sind in ihrer Größe vergleichbar mit der Verschiebung der Au-Emissionslinie im Falle der $\text{CuO}|\text{Au}$ -Grenzfläche (siehe Abbildung 7.9). Diese wurde auf eine durch die Röntgenquelle induzierte Photospannung zurückgeführt. Es könnte nun vermutet werden, dass die Photospannung der Solarzellen vom $\text{CuO}|\text{Au}$ -Kontakt hervorgerufen wird. Für einen ungeheizt abgeschiedenen CuO-Absorber wird jedoch eine höhere offene Klemmspannung beobachtet als für die 470°C -Schicht. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass sich im Falle eines ungeheizt abgeschiedenen CuO eine höhere Photospannung am $\text{CuO}|\text{Au}$ -Kontakt ausbildet, da das Fermi-Niveau einer solchen Schicht weniger als 0,1 eV über dem Valenzband-Maximum liegt (siehe Abbildung 7.3 links).

Deshalb wird die Ladungsträgerinjektion von CuO in TiO_2 als Ursprung des Photostroms angenommen. Im Allgemeinen ist die Photospannung des Bauteils durch die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus im CuO oder TiO_2 limitiert [43]. Ein Pinning des Fermi-Niveaus kann dies jedoch stark einschränken. Im Falle der $\text{TiO}_2|\text{CuO}$ -Grenzfläche konnte keine Bandverbiegung im CuO beobachtet werden und für Grenzflächenexperimente mit ITO und RuO_2 ebenfalls nur geringe Werte von 0,13 eV. Einzig beim Aufbringen eines Au-Rückkontaktes wurde eine leicht höhere Bandverbiegung beobachtet. Es kann also vermutet werden, dass die TiO_2 -Schicht verantwortlich für die gemessene Photospannung ist, wie es in der Literatur auch für Farbstoff-Solarzellen diskutiert wird [253]. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die Solarzellen trotz der hohen Leitfähigkeit der Korngrenzen nicht kurzgeschlossen sind.

Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Zelle hergestellt und vermessen, die ZnO als selektiven Elektronenleiter verwendet. Die zugehörige Dunkel- und Hell-Kennlinie ist in Abbildung 7.16 auf der rechten Seite dargestellt. Es ergeben sich vergleichbare offene Klemmspannungen wie bei den anderen Zellen von ca. 0,15 V. Die Kurzschlussstromdichte ist mit ungefähr $0,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ jedoch um ein Vielfaches höher. In der Literatur werden für Solarzellen mit CuO-Absorber vergleichbare Werte angegeben [254–260]. Dies zeigt, dass die Lage der Bänder sich im Vergleich zum $\text{TiO}_2|\text{CuO}$ -Kontakt nicht verbessert hat. Jedoch scheint das Aufwachsen von CuO auf ZnO mit weniger Defekten möglich zu sein, wodurch eine geringere Grenzflächenrekombination von Elektron-Loch-Paaren einhergeht.

7.6 Zusammenfassung

Dünne CuO-Schichten konnten erfolgreich mit Hilfe von Magnetron-Kathodenzerstäubung unter Verwendung verschiedener Depositionsparameter abgeschieden werden. Durch XPS- und XRD-Messungen konnte das Aufwachsen der voll oxidierten CuO-Phase bestätigt werden. Messungen des Schichtwiderstandes ergaben eine Abhängigkeit von der energetischen Lage des Valenzband-Maximums, welches wiederum durch die Substrat-Temperatur während der Abscheidung beeinflusst werden kann.

Die optische Charakterisierung der Schichten zeigte, dass es sich bei CuO um einen stark lichtabsorbierenden Halbleiter handelt. Die Messungen ergaben des Weiteren eine direkte Bandlücke im Bereich von ca. 1,5 eV. Ein Einfluss der Depositionsparameter auf die Größe der Bandlücke konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Temperaturabhängige Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes zeigten eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der verwendeten Gasatmosphäre. In reinem Argon stellte sich ein höherer Widerstand ein als bei Anwesenheit von Sauerstoff. Dies konnte den p-leitenden Charakter der CuO-Schichten bestätigen. In Kombination mit den XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass das Ausheizen der Proben bei 400 °C die Unterschiede sowohl in der Kristallinität, als auch in der Leitfähigkeit von ungeheizt und geheizt abgeschiedenen Schichten angleicht.

Grenzflächenexperimente zwischen TiO₂ und CuO wurden ungeheizt und geheizt durchgeführt. Hierbei ergaben sich Valenzband-Versätze von 2,33 bzw. 2,43 eV. Durch die versetzte Anordnung der Energiebänder der beiden Materialien stellt sich TiO₂ in diesem Fall als nicht ideales Kontaktmaterial dar. Dies konnte durch die Charakterisierung von testweise hergestellten Solarzellen bestätigt werden. Auch bei Grenzflächenexperimenten zu ITO, RuO₂ und Au konnten nur geringe Bandverbiegungen beobachtet werden. Diese konnten eine Verschiebung des Fermi-Niveaus ausschließlich innerhalb des p-leitenden Bereichs von CuO hervorrufen. Dies ist in Übereinstimmung mit den XPS-Messungen an verschiedenen CuO-Schichten. Auch hier konnte kein Fermi-Niveau oberhalb von 0,4 eV über dem Valenzband-Maximum beobachtet werden.

Diodenstrukturen bestehend aus FTO|TiO₂|CuO|Au zeigten offene Klemmspannungen geringer als 0,15 V und Kurzschlussstromdichten von unter 0,1 mA/cm². Trotz leitfähiger Korngrenzen im CuO waren die Solarzellen nicht kurzgeschlossen. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Photoaktivität an der TiO₂|CuO-Grenzfläche ihren Ursprung findet. Durch Verwendung von ZnO anstelle des TiO₂ konnte die Kurzschlussstromdichte auf ungefähr 0,6 mA/cm² erhöht werden.

8 Ergebnisse zu dünnen BiNiO- und BiCoO-Schichten sowie deren Ausgangsmaterialien

Im vorherigen Kapitel wurde mit CuO ein binäres Oxid hinsichtlich seiner Material- und Grenzflächeneigenschaften untersucht. Nun sollen mit BiNiO und BiCoO zwei ternäre oxidische Mischsysteme näher betrachtet werden. Hierzu ist es nötig, ebenfalls auf die wiederum binären Ausgangsmaterialien Bi₂O₃, NiO und Co₃O₄ einzugehen.

Über BiNiO und BiCoO finden sich in der Literatur nur wenige Berichte. Hier sind hauptsächlich Untersuchungen an kristallinem BiNiO₃ und BiCoO₃ zu nennen, welche jedoch bei hohen Drücken und Temperaturen hergestellt wurden [127, 128, 131, 133, 261]. Die Mischoxide, die im aktuellen Kapitel vorgestellt werden, besitzen hingegen einen amorphen Charakter. Alle Proben wurden am DAISY-MAT mit Hilfe von reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung, ausgehend von metallischen Targets, hergestellt. Im Falle der ternären Materialien wurden zwei Kathoden simultan verwendet.

Für die Untersuchung der Schichteigenschaften spielt das Kationen-Verhältnis der Proben eine entscheidende Rolle. Dieses kann als $(\text{Bi}/(\text{Bi}+\text{Ni})) \cdot 100$ - bzw. $(\text{Bi}/(\text{Bi}+\text{Co})) \cdot 100$ -Wert prozentual ausgedrückt werden und wird im Folgenden als BBN- bzw. BBC-Wert bezeichnet. Gerade bei der reaktiven Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung steht eine große Anzahl an Prozessparametern zur Verfügung, um das jeweilige Kationen-Verhältnis der Schichten zu beeinflussen. Gleichzeitig stellt es jedoch auch eine Herausforderung dar, die Depositions-Bedingungen so zu wählen, dass sich die gewünschten Schichteigenschaften einstellen.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie dargestellt. Dabei soll näher auf die Stöchiometrie der Schichten, deren Bindungsverhältnisse und Oberflächenpotentiale sowie auf die Lage des Fermi-Niveaus relativ zum Valenzband-Maximum eingegangen werden. Ein weiterer Gesichtspunkt sind die Bandanpassungen zu den selektiven Kontaktmaterialien TiO₂ und NiO sowie zu ITO, RuO₂ und Au.

Im Anschluss daran sollen die Ergebnisse der Schicht-Charakterisierung hinsichtlich der optischen und elektrischen Eigenschaften dargestellt werden. Auch werden XRD-Messungen gezeigt, die den amorphen Charakter der Mischsysteme bestätigen. Zum

Abschluss werden sowohl die Herstellung als auch die Untersuchung von photovoltaischen Bauteil-Strukturen beschrieben und die Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus der Grenzflächen-Analyse und Material-Charakterisierung verglichen. Des Weiteren sei darauf verwiesen, dass weite Teile der Resultate zu Bi_2O_3 ebenfalls in Form einer Publikation verfügbar sind [246].

8.1 PES-Analyse

Sowohl die Ausgangsmaterialien Bi_2O_3 , NiO und Co_3O_4 als auch die Mischsysteme BiNiO und BiCoO konnten, ohne nachweisbare Verunreinigungen, in Form dünner Schichten hergestellt werden. Dies kann durch die in Abbildung 8.1 dargestellten Übersichtsspektren der verschiedenen Materialien bestätigt werden. Alle auftretenden Emissionslinien können den gewünschten Elementen zugeordnet werden. Wie zu erwarten stellen sich die Spektren von BiNiO und BiCoO annähernd als eine Superposition der Spektren der jeweiligen Ausgangsmaterialien dar. Bereits hier ist die komplexe Struktur der Übergangsmetall-Emissionslinien, insbesondere der 2p-Orbitale, zu erkennen. Auf diese soll im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen werden.

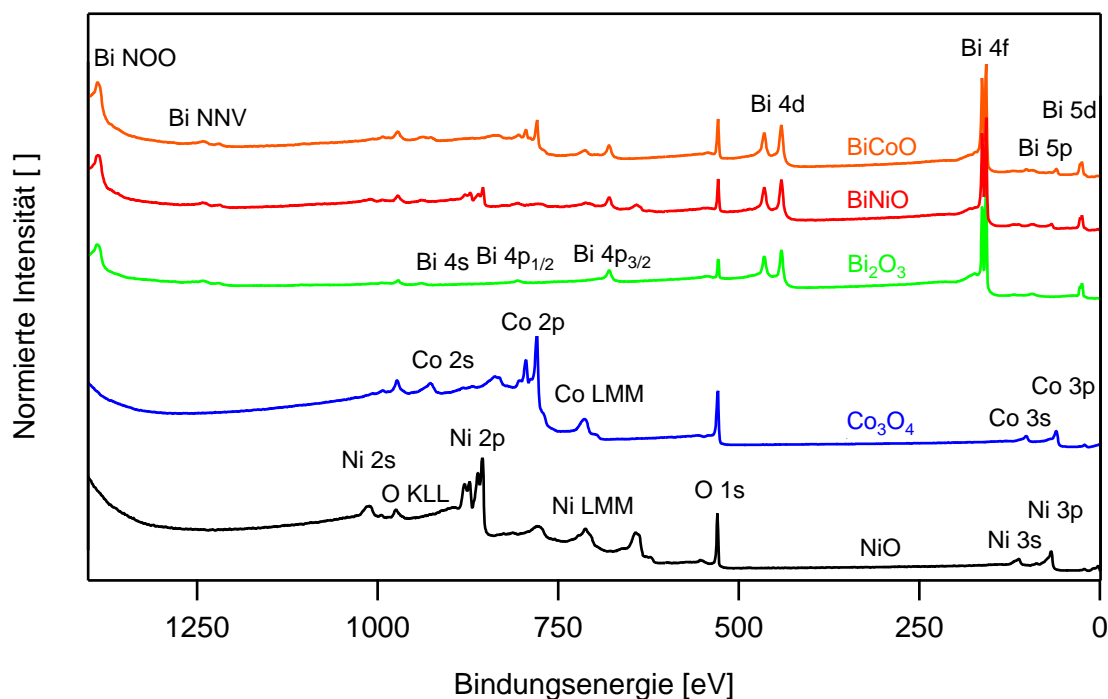


Abbildung 8.1: Zusammenstellung der Übersichtsspektren von BiNiO und BiCoO sowie deren Ausgangsmaterialien Bi_2O_3 , NiO und Co_3O_4 . Alle beobachteten Signale konnten den erwarteten Elementen zugeordnet werden.

8.1.1 Form der Rumpfniveau- und Valenzband-Emissionen im Vergleich

Zunächst sollen die Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren von dünnen BiNiO-Schichten näher betrachtet werden. Diese sind in Abbildung 8.2 beispielhaft für eine Schicht mit einem BBN-Wert von etwa 50 % dargestellt. Zum Vergleich sind die Spektren der Ausgangsmaterialien Bi₂O₃ und NiO ebenfalls gezeigt. Im Ni 2p_{3/2}-Spektrum ist für reines NiO die charakteristische Satelliten-Struktur deutlich zu erkennen, die sich besonders durch eine markante Schulter der Haupt-Emission auf Seiten höherer Bindungsenergien auszeichnet [262, 263]. Im Falle von BiNiO tritt dieses Merkmal hingegen nur deutlich abgeschwächt auf. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung soll in Abschnitt 8.1.3 gegeben werden.

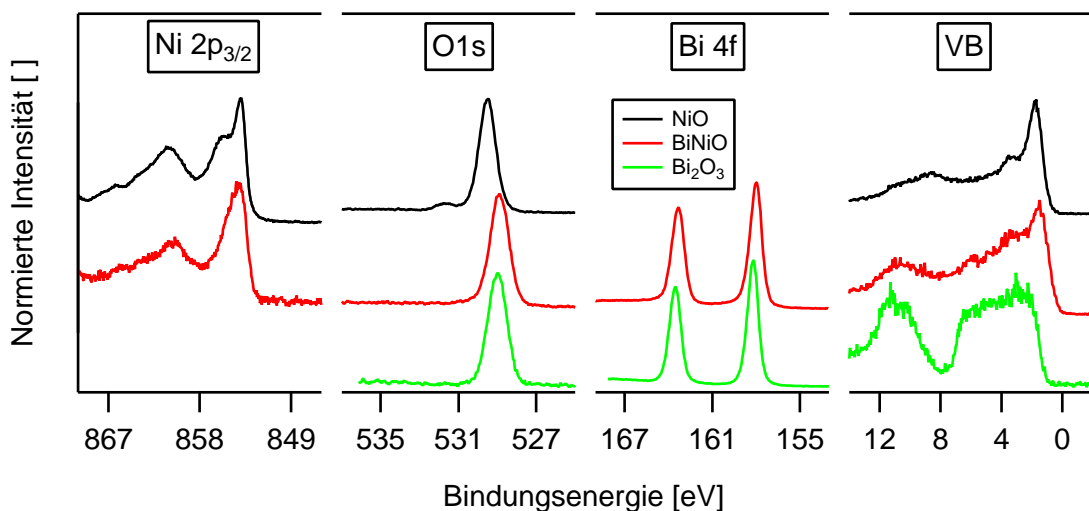


Abbildung 8.2: Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren von BiNiO sowie dessen Ausgangsmaterialien Bi₂O₃ und NiO. Alle Spektren wurden auf ihr Maximum normiert.

Die Form der O 1s- und Bi 4f-Emissionen zeigen keine Unterschiede für die verschiedenen Materialien. Lediglich das O 1s-Spektrum von reinem NiO weist eine zweite Komponente bei höheren Bindungsenergien auf. Dies wird bei vielen oxidischen Materialien beobachtet und häufig mit nicht im Kristallgitter bzw. an der Oberfläche gebundenem Sauerstoff erklärt [264, 265]. Generell ist zu beobachten, dass die Emissionslinien von BiNiO, abgesehen von der Hauptemission des Ni 2p_{3/2}-Spektrums, im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien, zu geringeren Bindungsenergien verschoben sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Fermi-Niveau für BiNiO näher am Valenzband-Maximum liegt als für Bi₂O₃ und NiO, was auf eine stärkere intrinsische p-Dotierung des Materials hindeutet. Das abweichende Verhalten der Ni 2p_{3/2}-Emission soll ebenfalls in Abschnitt 8.1.3 beschrieben werden.

Beim Betrachten der Valenzband-Struktur von Bi_2O_3 fallen zwei markante Bereiche auf. Das Signal zwischen 8 und 12 eV kann hierbei Emissionen aus dem Bi 6s-Orbital zugeordnet werden, welches als sogenanntes *lone pair* bezeichnet wird [266]. Des Weiteren sind Emissionen zwischen ca. 1 und 8 eV zu beobachten, welche hauptsächlich durch Anregung des O 2p-Orbitals entstehen. In der Literatur wird eine Wechselwirkung zwischen Bi 6s- und O 2p-Elektronen diskutiert, welche für Bi_2O_3 zu einem im Vergleich zu anderen Oxiden relativ hoch gelegenen Valenzband-Maximum führt [117, 118]. Dies soll in Kapitel 10 erneut aufgegriffen werden. Das gezeigte Spektrum wurde an einer Bi_2O_3 -Probe gemessen, die bei 200 °C und einem Sauerstoff-Anteil im Prozessgas von 10 % abgeschieden wurde. Dies führt zu einem Valenzband-Maximum von etwa 1 eV relativ zum Fermi-Niveau. Die Lage des Fermi-Niveaus ist für Bi_2O_3 jedoch stark von den gewählten Depositions-Parametern abhängig, was in Abschnitt 8.1.3 gezeigt wird. Das Valenzband von NiO besteht aus O 2p- und Ni 3d-Zuständen, wobei hauptsächlich die Ni 3d-Zustände das Valenzband-Maximum bilden [11, 267]. Die Form des Valenzband-Spektrums ähnelt stark der des Ni 2p-Signals. Dies ist vor allem damit zu begründen, dass d-Zustände in der XPS einen wesentlich höheren Ionisationsquerschnitt besitzen als p-Zustände [268]. NiO-Proben, die mit 20 % Sauerstoff ungeheizt abgeschieden wurden, zeigen Valenzband-Maxima von ca. 0,4 eV relativ zum Fermi-Niveau. Die Valenzband-Emissionen von BiNiO können als Superposition der Bi 6s-, Ni 3d- und O 1s-Signale der Ausgangsmaterialien angesehen werden. Das Valenzband-Maximum wird auch hier von den Ni 3d-Zuständen gebildet und liegt für mittlere BBN-Werte, wie zu sehen, näher am Fermi-Niveau als es für Bi_2O_3 und NiO der Fall ist. Sowohl die Bindungsenergien als auch die Form der Rumpfniveau-Emissionen von Bismut- und Nickeloxid sowie Position und Erscheinungsbild deren Valenzbänder sind in guter Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur [119, 203, 269].

Eine analoge Zusammenstellung der Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren für BiCoO , Bi_2O_3 und Co_3O_4 ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Auch die Co $2p_{3/2}$ -Emission weist eine charakteristische Satellitenstruktur auf, woraus Schlüsse über den Oxidationszustand des Cobalts gezogen werden können. In Abschnitt 8.1.3 ist hierzu ein Vergleich zwischen verschiedenen Co-haltigen Materialien gegeben, um eine detailliertere Beschreibung zu ermöglichen. Des Weiteren soll darauf hingewiesen werden, dass das Co 2p-Signal von einer Co LMM Auger-Emission überlagert wird [203]. Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurde daher die Co 3p-Linie verwendet.

Wie auch schon für BiNiO zeigen die O 1s- und Bi 4f-Emissionen keine Auffälligkeiten, bis auf eine zweite Komponente im Sauerstoffpeak für das reine Übergangsmetalloxid. Für Co_3O_4 liegt diese etwas näher am Hauptsignal, was sich in Form einer Schulter auf Seiten höherer Bindungsenergien darstellt. Die Valenzband-Struktur bzw. das Valenzband-Maximum ist ebenfalls von d-Zuständen dominiert [122], wobei sich das Spektrum des Mischoxids erneut als Superposition der Ausgangsmaterialien darstellt.

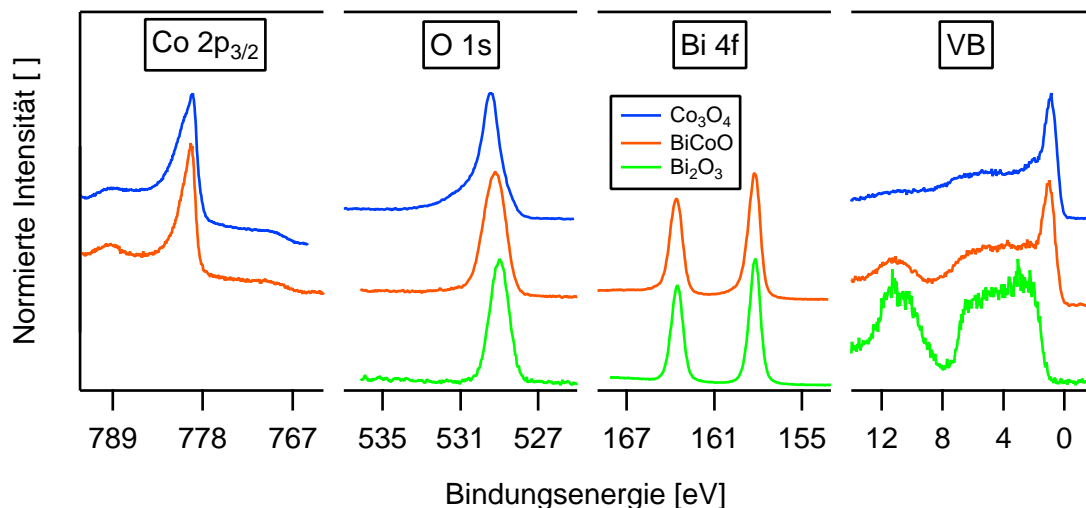


Abbildung 8.3: Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren von BiCoO sowie dessen Ausgangsmaterialien Bi₂O₃ und Co₃O₄. Alle Spektren wurden auf ihr Maximum normiert.

Sowohl für Co₃O₄ als auch für BiCoO werden dabei sehr geringe Differenzen zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau beobachtet. Im Allgemeinen lässt sich aus den gezeigten Spektren der drei Proben noch kein Trend für die relativen Lagen der Emissionslinien finden. Dies soll in Abschnitt 8.1.4 anhand einer größeren Auswahl an Proben stattfinden. Sowohl die gemessenen Bindungsenergien als auch das Erscheinungsbild der für Co₃O₄ gemessenen Spektren sind in guter Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur [122, 203, 270].

8.1.2 Stöchiometrie der BiNiO- und BiCoO-Schichten

Durch Variation der Prozess-Parameter wurden sowohl für BiNiO als auch für BiCoO zahlreiche Proben mit unterschiedlichem Kationen-Verhältnis hergestellt. Um die Stöchiometrie dieser Vielzahl an Proben möglichst übersichtlich darzustellen, wurde in Abbildung 8.4 der Sauerstoff-Anteil der Schichten über deren BBN- bzw. BBC-Wert aufgetragen. Die Substrat-Temperatur während der Abscheidung wird durch farbige Symbole angezeigt.

Auf der linken Seite der Abbildung sind die Ergebnisse für BiNiO zu sehen. Für reines NiO wäre ein Sauerstoff-Anteil von 50 % zu erwarten. Wie bereits im vorherigen Kapitel für CuO beobachtet, wird jedoch der Anteil des Metalls um etwa 5 % überschätzt, was zu einem gemessenen Sauerstoff-Anteil im Bereich von 44 % führt. Für reines Bi₂O₃ werden ebenfalls statt den erwarteten 60 % Sauerstoff lediglich in etwa 55 % gemessen. Die Datenpunkte der BiNiO-Proben liegen weitgehend auf einer Ge-

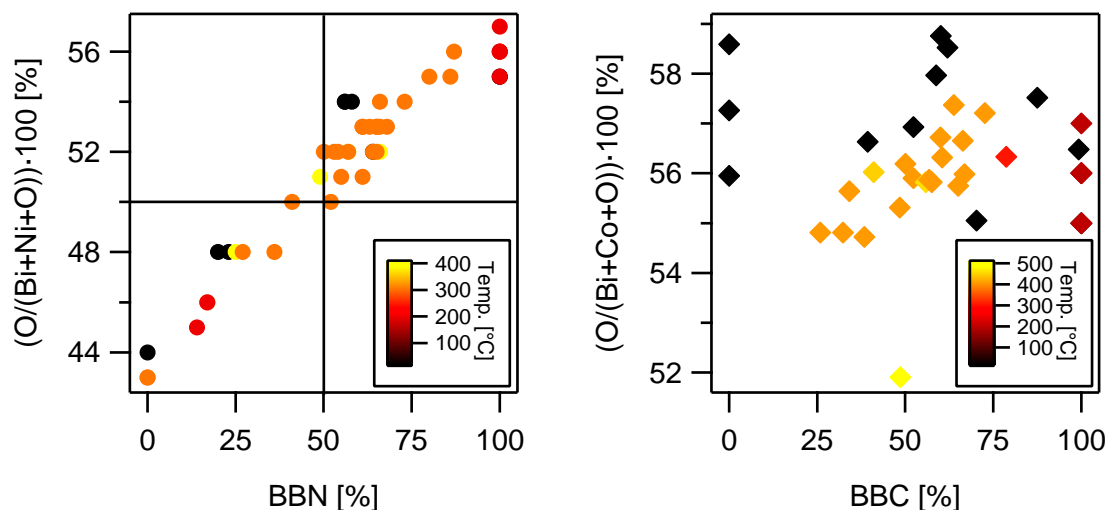


Abbildung 8.4: Darstellung der Stöchiometrie dünner BiNiO-Schichten (links) und BiCoO-Schichten (rechts). Der Sauerstoff-Gehalt der Proben ist in Abhängigkeit des BBN- bzw. BBC-Wertes aufgetragen.

raden zwischen den Werten der Ausgangsmaterialien, wobei die Temperatur während der Abscheidung eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint. Einzig die ungeheizt abgeschiedenen Proben zeigen jeweils einen geringfügig höheren Sauerstoff-Anteil im Vergleich zu den Schichten mit höheren Abscheide-Temperaturen. Dies könnte durch verstärkte Sauerstoff-Adsorption an der Oberfläche der Proben zu begründen sein.

Wird von einem Mischsystem aus Bi_2O_3 und NiO ausgegangen, so wäre für einen BBN-Wert von 50 % ein Sauerstoff-Anteil von 55 % zu erwarten. Da jedoch auch für die BiNiO-Proben von einer Überbewertung des Kationen-Anteils ausgegangen werden kann, sind die gemessenen 50 % in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen. Es könnte nun vermutet werden, dass eine Phasenseparation in Bi_2O_3 - und NiO-Anteile stattfindet. Bei den Ausgangsmaterialien handelt es sich jedoch um Halbleiter mit einer großen Bandlücke [107–111, 169, 170]. Eine Phasenseparation sollte also zu transparenten Schichten führen. Es werden jedoch dunkle, stark absorbierende Proben erhalten, worauf in Abschnitt 8.4.2 bei der Betrachtung der Ergebnisse zur Bandlückenbestimmung von BiNiO genauer eingegangen werden soll.

Im Falle von BiCoO wirken die Werte zunächst stärker gestreut, was jedoch vorrangig ein Skaleneffekt ist, da sich die ermittelten Werte des Sauerstoff-Anteils in einem engeren Bereich befinden. Dies ist damit zu erklären, dass die für reines Co_3O_4 zu erwartenden 57 % Sauerstoff sehr nahe an den 60 % des Bi_2O_3 liegen. Es ist jedoch auffällig, dass für Co_3O_4 keine Überbewertung des Kationen-Anteils auftritt. Im Widerspruch dazu steht, dass zwischen 75 und 25 % Bismut-Anteil tendenziell eine Verringerung des Sauerstoff-Gehalts zu beobachten ist. Wird dieser Trend bis hin zu 0 % weitergeführt, so würden sich in etwa 52 % Sauerstoff ergeben, was wiederum den typischen 5 % un-

terhalb des theoretischen Wertes entsprechen würde.

Auch der Einfluss der Abscheide-Temperatur liefert hier kein eindeutiges Bild. Jedoch zeigt eine Probe, die bei 500 °C abgeschieden wurde, einen deutlich niedrigeren Sauerstoff-Gehalt von 52 %. Bei diesen Temperaturen erreicht die Schicht die Grenze der Stabilität und die Bismutoxid-Anteile beginnen zu verdampfen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sowohl für BiNiO als auch für BiCoO voll oxidierte Schichten abgeschieden wurden. Dies konnte durch die XPS-Spektren bestätigt werden. Hier konnten keine metallischen Komponenten oder das Auftreten einer Fermi-Kante beobachtet werden. Während sich für BiNiO ein deutlicher Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Gehalt und BBN-Wert zeigt, kann im Falle von BiCoO keine eindeutige Aussage getroffen werden.

8.1.3 Detaillierte Betrachtung der Ni- und Co-Emissionslinien sowie der Valenzband-Region

In diesem Abschnitt sollen einige Merkmale der Rumpfniveau-Emissionen und der Valenzband-Region von BiNiO, BiCoO und deren Ausgangsmaterialien im Detail betrachtet werden. Hierzu sei zunächst auf Abbildung 8.5 verwiesen, in der die Valenzbänder von Bi₂O₃ für Schichten gezeigt sind, die bei unterschiedlichen Prozess-Parametern abgeschieden wurden. Dabei wurde vorrangig der Sauerstoff-Anteil im Prozessgas schrittweise zwischen 5 und 15 % variiert. Die Temperatur während der Abscheidung betrug in den meisten Fällen 200 °C, jedoch ist zum Vergleich auch das Spektrum einer ungeheizt mit 10 % Sauerstoff abgeschiedenen Probe gezeigt. Diese besitzt ein Valenzband-Maximum von ca. 2 eV relativ zum Fermi-Niveau und zeigt, wie auch die anderen Spektren, die charakteristischen Signale der Bi 6s- und O 2p-Orbitale.

Proben, die bei 5 bzw. 7,5 % Sauerstoff abgeschieden wurden, sind nicht voll oxidiert und zeigen metallisches Verhalten. Im Falle der 5 %-Probe wird dies auch im Valenzband-Spektrum durch Anwesenheit einer Fermi-Kante deutlich. Die 7,5 %-Probe zeigt zwar keine Fermi-Kante, ihr metallischer Charakter wird jedoch beispielsweise anhand des Absorptionsverhaltens deutlich (vergleiche Abschnitt 8.4.1).

Bei einer konstanten Substrat-Temperatur während der Abscheidung von 200 °C und Erhöhung des Sauerstoff-Anteils im Prozessgas von 8 auf 10 % verringert sich der Abstand zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von 2 auf etwa 1 eV. Währenddessen bleibt die Form des Valenzband-Signals weitestgehend erhalten. Wird der Sauerstoff-Anteil weiter erhöht, so ist dies nicht mehr der Fall. Für Proben, die mit 12,5 % oder mehr Sauerstoff im Prozessgas abgeschieden wurden, tritt ein zusätzliches Signal bei einer Bindungsenergie von etwa 3 eV auf. Des Weiteren ist ein flacherer Abfall

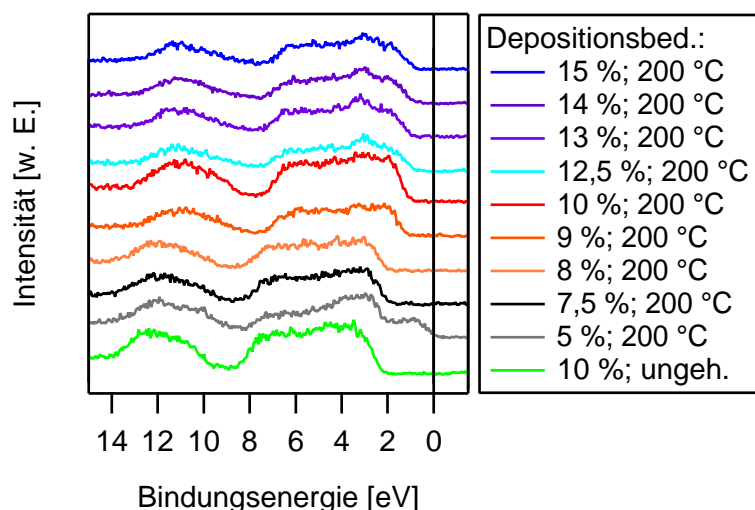


Abbildung 8.5: Valenzbänder von Bi_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit der Depositions-Parameter. Die Sauerstoff-Anteile im Prozessgas sowie die Temperatur während der Abscheidung sind in der Legende auf der rechten Seite vermerkt.

in Richtung des Valenzband-Maximums zu beobachten. Hinzu kommt eine weitere Verringerung der Differenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum auf bis zu 0,7 eV bei einer Abscheidung mit 15 % Sauerstoff. Insgesamt ist daher vom Aufwachsen einer anderen Phase des Bi_2O_3 auszugehen. Dies konnte durch XRD-Messungen, welche in Abschnitt 8.3 gezeigt sind, bestätigt werden.

Im Allgemeinen ist es nicht untypisch, dass Oxide bei Abscheidung mit einem höheren Sauerstoff-Anteil im Prozessgas dazu neigen, ihr Fermi-Niveau relativ zu den Bandkanten abzusenken [271, 272]. Häufig wird die Anwesenheit von Sauerstoff-Leerstellen mit n-Leitung in Zusammenhang gebracht [273]. Eine Absättigung dieser Leerstellen bzw. das mögliche Entstehen von Kationen-Leerstellen führt hingegen eher zur p-Leitung [274].

Als nächstes soll genauer auf die Form der Ni $2p_{3/2}$ -Emission und deren Satellitenstruktur eingegangen werden. Diese zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Größe des BBN-Wertes, was in Abbildung 8.6 auf der linken Seite dargestellt ist. Wie in Abschnitt 8.1.1 bereits gezeigt, besitzt die Ni $2p_{3/2}$ -Linie ihre Hauptemission bei ca. 853,92 eV. Des Weiteren stellt sich ein markanter Satellit bei in etwa 855,60 eV als Schulter der Hauptemission dar. Bei höheren Bindungsenergien sind weitere Satelliten mit Maxima bei 861,00 und 866,22 eV zu beobachten.

Nach den Berechnungen von van Veenendall und Sawatzky kann diese Satellitenstruktur nicht alleine durch eine Wechselwirkung von Nickel mit den benachbarten Sauerstoff-Atomen erklärt werden [275]. Vor allem um den Satellit bei 855,60 eV zu erhalten, müssen auch die nächsten NiO_6 -Cluster in Betracht gezogen werden. Dies

ist auf der rechten Seite oben in Abbildung 8.6 veranschaulicht. Vereinfacht betrachtet steigt mit zunehmendem Bi-Gehalt in den Schichten auch die Wahrscheinlichkeit, dass das Ni-Atom eines benachbarten Clusters von einem Bi-Atom ersetzt wird. Dies ist auf der rechten Seite unten in Abbildung 8.6 gezeigt. Durch diese Verdünnung des Nickeloxids sinkt die Stärke der Wechselwirkung benachbarter NiO_6 -Cluster und der Satellit bei 855,60 eV sollte nach van Veenendall und Sawatzky abgeschwächt werden. Wie ebenfalls in den Spektren in Abbildung 8.6 zu sehen, ist auch genau dies der Fall. Steigende BBN-Werte führen zunächst zu einer Abnahme der Intensität des Satelliten, bis dieser bei einem BBN-Wert von 75 % nicht mehr zu beobachten ist.

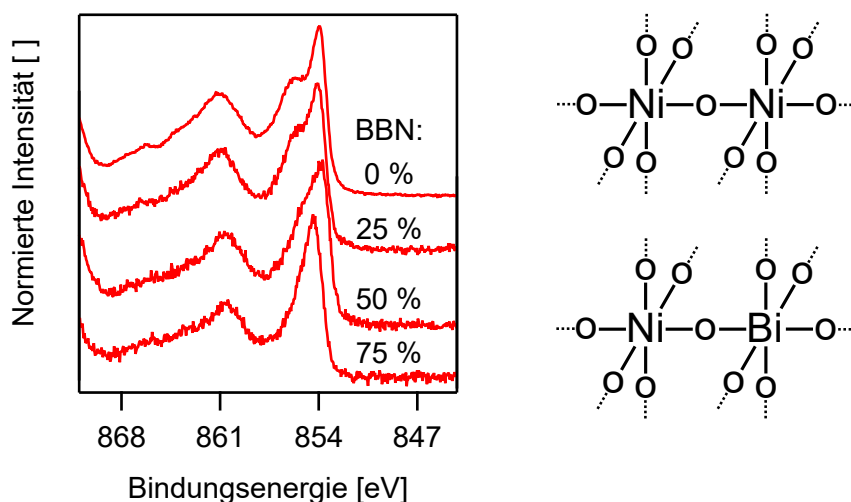


Abbildung 8.6: Detailspektren der Ni 2p_{3/2}-Emission für Proben mit unterschiedlichen BBN-Werten von reinem NiO bis hin zu einem Bi-Anteil von 75 %. Auf der rechten Seite ist eine Veranschaulichung des Cluster-Modells nach van Veenendall und Sawatzky gezeigt [275].

Mit dem Verschwinden des Satelliten bei 855,60 eV ist auch eine Verschiebung der Hauptemission zu höheren Bindungsenergien verbunden, was ebenfalls von van Veenendall und Sawatzky gezeigt wurde [275]. Im Falle von BiNiO muss hierbei jedoch auch der Einfluss des BBN-Wertes auf die Differenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum berücksichtigt werden. Diese zeigt ein Minimum bei mittleren BBN-Werten, wie in Abschnitt 8.1.4 gezeigt wird. Daraus ergibt sich eine Erklärung für die Tatsache, dass die Haupt-Emission des Spektrums zugehörig zur Probe mit 50 % Bi-Gehalt zu geringeren Bindungsenergien verschoben ist.

Ein ganz ähnliches Verhalten wird beim Aufwachsen einer dünnen NiO-Schicht, wie es während der Durchführung eines Grenzflächenexperimentes der Fall ist, beobachtet. Ein Beispiel hierfür ist in Abschnitt 8.2.3 gezeigt. Hierbei stellt sich zwar keine Verdünnung des NiO ein, jedoch wird durch die Zweidimensionalität der aufwachsenden Schicht die Wechselwirkung zwischen benachbarten NiO_6 -Clustern ebenfalls beeinträchtigt [262].

In Abbildung 8.6 ist jedoch auch zu sehen, dass sich die Position des Satelliten bei 861,00 eV nur geringfügig ändert, was hauptsächlich auf die Verschiebung des Fermi-Niveaus in Abhängigkeit des BBN-Wertes zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde für Grenzflächen, bei denen NiO als dünne Schicht aufwächst, der Satellit bei 861,00 eV anstelle der Hauptemission zur Bestimmung der Bandanpassung verwendet.

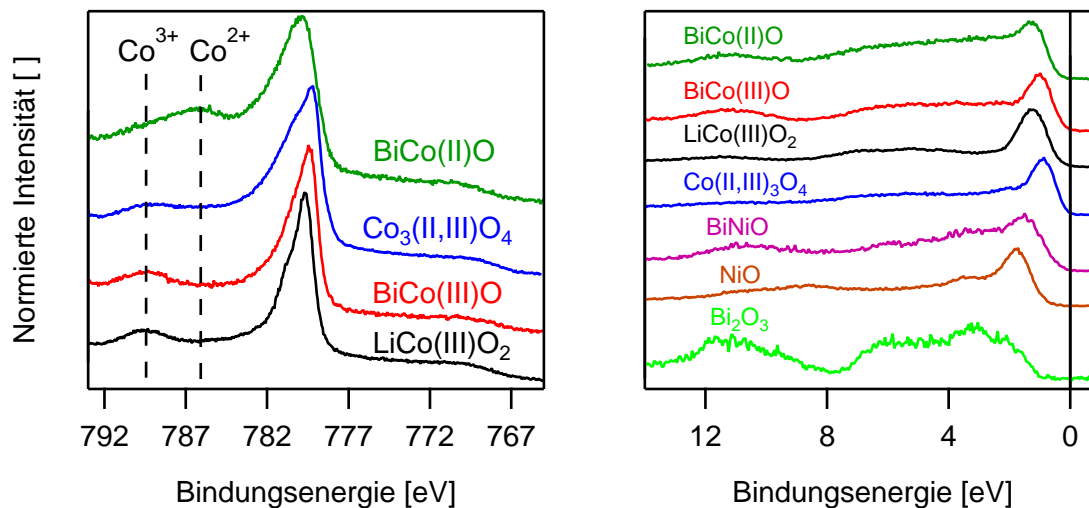


Abbildung 8.7: Auf der linken Seite ist eine Zusammenstellung der Co 2p_{3/2}-Emission für verschiedene Co-haltige Materialien gezeigt. Rechts sind die zugehörigen Valenzband-Spektren dargestellt. Zum Vergleich wurden die Messungen für Bi₂O₃, NiO sowie BiNiO ebenfalls beigelegt.

Auch die Co 2p_{3/2}-Emission verfügt über eine interessante Satellitenstruktur. Diese ist auf der linken Seite in Abbildung 8.7 für verschiedene Co-haltige Materialien gezeigt. So kann je nach Oxidationszustand von Cobalt ein Signal bei 786,07 bzw. 789,44 eV auftreten. Die Gemessene Intensität bei erstgenannter Bindungsenergie kann hierbei der Anwesenheit von Co²⁺-Ionen zugeordnet werden, während ein Signal bei 789,44 eV von Co³⁺-Ionen hervorgerufen wird [123]. Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO₂) dient dabei als Referenz für ein Material, das ausschließlich Co³⁺-Ionen enthält. Hier ist keine Intensität im Bereich von 786,07 eV zu beobachten. Im bivalenten Co₃O₄ sind hingegen sowohl Co²⁺- als auch Co³⁺-Ionen vorhanden, was sich ebenfalls im zugehörigen Spektrum widerspiegelt.

Wie anhand des grünen bzw. roten Spektrums zu sehen, ist es möglich, BiCoO-Schichten herzustellen, die vornehmlich Co²⁺- bzw. Co³⁺-Ionen enthalten. Die Co²⁺-reiche Probe wurde in diesem Fall ungeheizt mit einem BBC-Wert von ca. 35 % abgeschieden. Hingegen wurden die Co³⁺-reiche Proben bei 400 °C und mit einem BBC-Wert von etwa 50 % hergestellt. Dies zeigt, dass es durch Zufügen von Bi zu Co₃O₄ möglich ist den Oxidationszustand der Co-Ionen zu kontrollieren.

Die Bindung zu Sauerstoff findet unter Beteiligung der Co 3d-Zustände statt. Da diese

ebenfalls an den optischen Übergängen des Materials beteiligt sind, sollte der Oxidationszustand einen Einfluss auf die Absorption der Schichten besitzen, was in Abschnitt 8.4.3 genauer betrachtet wird. Für Anwendungen in der Photokatalyse kann die Beeinflussung des Co-Oxidationszustandes ebenfalls eine wichtige Rolle spielen [4].

Die zugehörigen Spektren der Valenzband-Region sind auf der rechten Seite in Abbildung 8.7 dargestellt. Hier zeigt sich die gleiche Tendenz bezüglich der Satellitenstruktur der Co 3d-Emission. Je mehr Co^{3+} -Ionen vorhanden sind, desto mehr Intensität ist bei ca. 4 eV höheren Bindungsenergien relativ zur Haupt-Linie zu beobachten. Ein gesteigertes Signal im Zwischenbereich spricht hingegen eher für die Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen.

In der Valenzband-Region ist dieses Verhalten jedoch weniger stark ausgeprägt als im Co $2p_{3/2}$ -Spektrum, da ebenfalls Zustände von Bismut und Sauerstoff Beiträge zur elektronischen Struktur des Valenzbandes liefern. Zum Vergleich sind hier des Weiteren die Valenzband-Spektren von Bi_2O_3 , NiO und BiNiO dargestellt. Bei allen gezeigten Messungen stellt sich das Valenzband-Maximum als von d-Zuständen dominiert dar, sobald ein Übergangsmetall im Material enthalten ist. Einzig im Falle von Bi_2O_3 wird die Bandkante von O 2p-Zuständen gebildet. Dies sollte einen starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Materialien ausüben, da d-Bänder sehr schmal sind und im Impulsraum eine nur schwache Krümmung aufweisen [267]. Dadurch stellen die d-Orbitale relativ lokalisierte Zustände dar, was mit einer hohen effektiven Masse der Ladungsträger einhergeht und somit zu geringen Mobilitäten führen kann [18]. Auf die elektronischen Eigenschaften von BiNiO, BiCoO sowie deren Ausgangsmaterialien soll in Abschnitt 8.5.2 näher eingegangen werden.

8.1.4 Einfluss der Stöchiometrie auf die relativen Bindungsenergien

Im folgenden Abschnitt soll für BiNiO und BiCoO der Einfluss der Kationen-Verhältnisse auf die Lage des Fermi-Niveaus relativ zum Valenzband sowie auf die Bindungsenergien der Rumpfniveau-Emissionen im Bezug zum Valenzband-Maximum näher betrachtet werden. Hierzu ist in Abbildung 8.8 eine Zusammenstellung mehrerer Diagramme für das Verhalten dünner BiNiO-Schichten gezeigt. Unten rechts ist die Abhängigkeit des Valenzband-Maximums relativ zum Fermi-Niveau vom BBN-Wert dargestellt. Der Verlauf zeigt ein schmales Minimum von ca. 0,3 eV bei 50 % Bi-Anteil, was bedeutet, dass sowohl Bi_2O_3 als auch NiO bei Zugabe des jeweils fremden Kations einen stärker p-leitenden Charakter erlangt. Bei der Vermischung der Materialien entstehen also vermutlich Defekte, die energetisch nahe der Valenzband-Kante liegen und so das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke absenken. Es ist zu erwarten, dass sich die Verschiebung des Fermi-Niveaus ebenfalls auf die Bindungsenergien der Rumpfniveau-

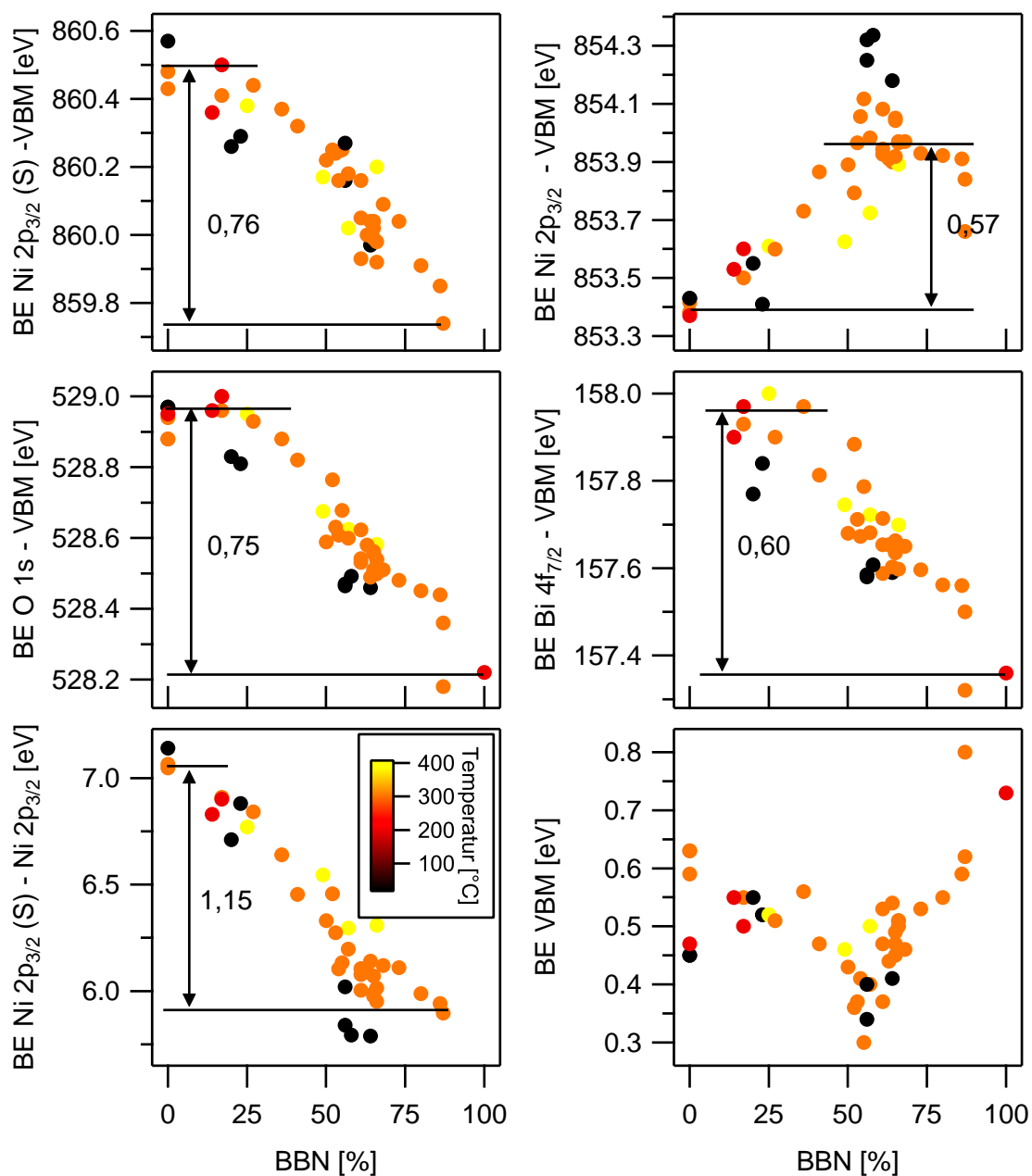


Abbildung 8.8: Bindungsenergien der BiNiO-Rumpfniveau-Emissionen relativ zum Valenzband-Maximum in Abhängigkeit des BBN-Wertes. Der Einfluss des Kationen-Verhältnisses auf die Lage des Valenzband-Maximums relativ zum Fermi-Niveau ist unten rechts gezeigt. Die Farbe der Symbole ist der Substrat-Temperatur während der Abscheidung zugeordnet. Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

Emissionen auswirkt. In den weiteren Diagrammen in Abbildung 8.8 wurden daher jeweils die Differenzen zweier Bindungsenergien aufgetragen, wodurch der Einfluss des Fermi-Niveaus neutralisiert wird.

Als nächstes sollen die beiden oberen Diagramme in Abbildung 8.8 näher betrachtet werden. Hier ist der Abstand zwischen dem Valenzband-Maximum und der Ni $2p_{3/2}$ -Hauptemission bzw. deren Satellit, im Bindungsenergie-Bereich von etwa 860 eV, in Abhängigkeit des BBN-Wertes dargestellt. Dabei sind sehr unterschiedliche Verläufe der Graphen zu beobachten. Die Bindungsenergie des Satelliten nimmt mit zunehmendem Bi-Anteil um etwa 0,76 eV stetig ab, während die Bindungsenergie der Ni $2p_{3/2}$ -Hauptemission bei BBN-Werten von größer als 50 % für geheizt abgeschiedene Proben um ca. 0,57 eV ansteigt. Dies ist erneut auf die Formänderung des Ni $2p_{3/2}$ -Signals zurückzuführen, welche bereits in Abschnitt 8.1.3 beschrieben wurde. Oberhalb von 50 % Bi-Anteil scheint die Verschiebung in eine Sättigung überzugehen. Es ist anzunehmen, dass hier die Wechselwirkung zwischen NiO_6 -Clustern durch die Anwesenheit von Bi komplett unterbunden wird und somit keine weitere Veränderung der Form des Ni $2p_{3/2}$ -Signals hervorgerufen werden kann. Es ist jedoch zu erwähnen, dass ungeheizt abgeschiedene Proben einen noch größeren Anstieg der Bindungsenergie aufweisen. Durch die fehlende thermische Energie könnte hier die Nahordnung der amorphen Struktur eine andere sein, was sich wiederum auf die Lage der Ni $2p_{3/2}$ -Hauptemission auswirken kann.

Die Differenz in der Bindungsenergie zwischen Ni $2p_{3/2}$ -Hauptemission und Satellit ist für den jeweiligen BBN-Wert auf der linken Seite unten in Abbildung 8.8 gezeigt. Hier ist eine Veränderung von etwa 1,15 eV zu beobachten. In Abschnitt 8.2 soll hierauf erneut Bezug genommen werden, wenn Ergebnisse zu Grenzflächenexperimenten gezeigt werden, bei denen NiO als dünne Schicht aufwächst. Dabei ist ebenfalls eine Formänderung des Ni $2p_{3/2}$ -Signals zu beobachten, ohne dass Bismut beteiligt ist.

Die Lagen der O 1s- und Bi $4f_{7/2}$ -Emissionslinien relativ zum Valenzband-Maximum zeigen eine sehr ähnliche Abhängigkeit vom Kationen-Verhältnis wie der Ni $2p_{3/2}$ -Satellit. Hierbei verschiebt sich das Sauerstoff-Signal in gleichem Maße wie das Nickel-Signal. Die Bismut-Emission weist hingegen eine um 0,15 eV geringere Veränderung auf. Die Abnahme der Bindungsenergie relativ zum Valenzband-Maximum deutet darauf hin, dass die Rumpfelektronen sowohl an den Bi-Atomen als auch an den Ni-Atomen mit zunehmendem BBN-Wert leichter gebunden sind, was wiederum auf eine höhere Elektrodichte in Kernnähe und somit auch auf eine schwächere Bindung zu den benachbarten Atomen schließen lässt. Ausgehend von NiO könnte dies mit einer Aufweitung der atomaren Struktur mit zunehmendem Bi-Gehalt verbunden sein, was ebenfalls einen Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials haben kann, wie im weiteren Verlauf des Kapitels gezeigt werden soll [276].

Eine analoge Auftragung für dünne BiCoO-Schichten ist in Abbildung 8.9 gegeben. Auch

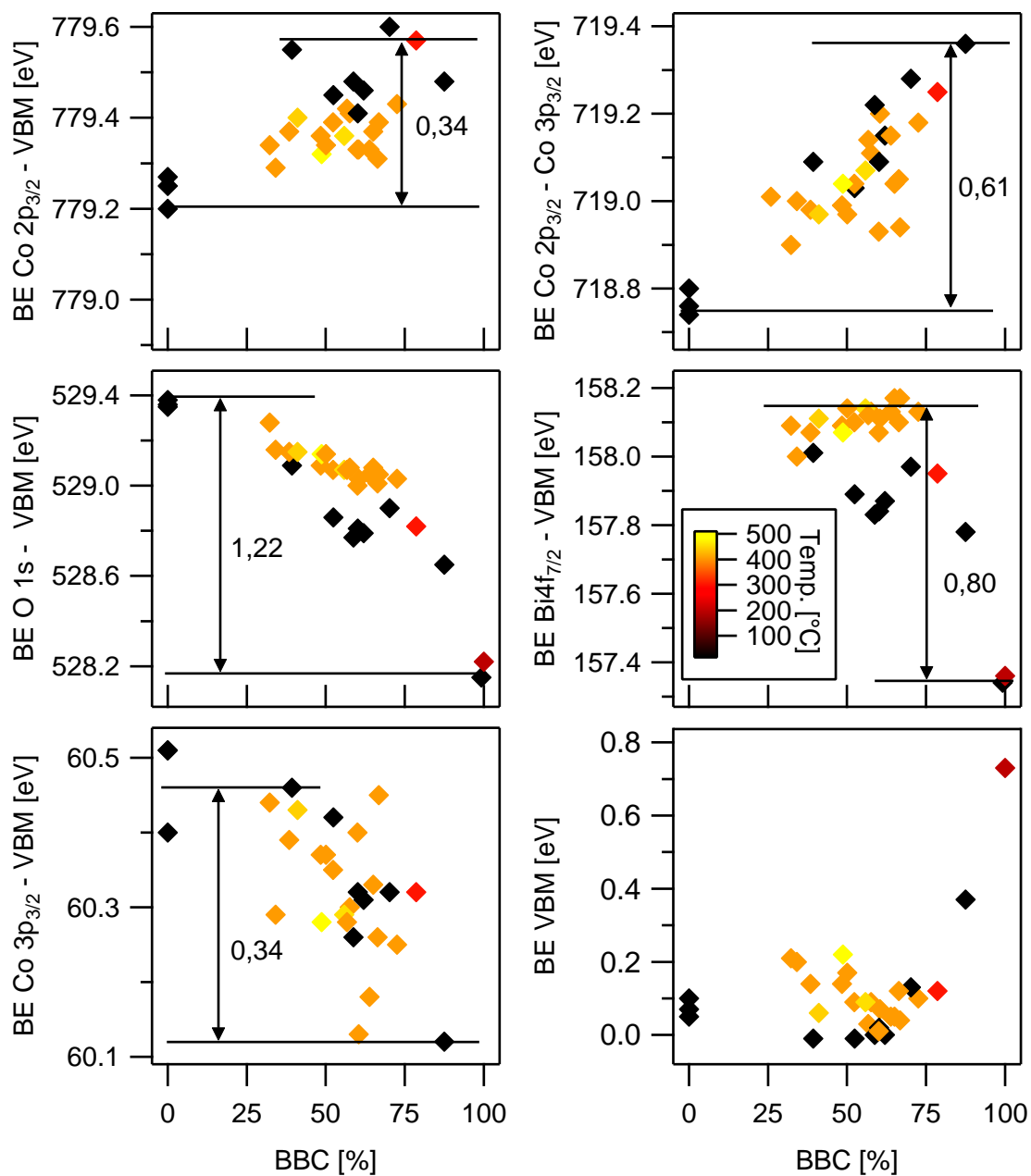


Abbildung 8.9: Bindungsenergien der BiCoO-Rumpfniveau-Emissionen relativ zum Valenzband-Maximum in Abhängigkeit des BBC-Wertes. Der Einfluss des Kationen-Verhältnisses auf die Lage des Valenzband-Maximums relativ zum Fermi-Niveau ist unten rechts gezeigt. Die Farbe der Symbole ist der Substrat-Temperatur während der Abscheidung zugeordnet. Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

hier ist auf der rechten Seite unten die Abhängigkeit des Valenzband-Maximums relativ zum Fermi-Niveau vom Kationen-Verhältnis gezeigt. Bei Betrachtung der ungeheizt abgeschiedenen Proben ergeben sich für reines Co_3O_4 Werte unterhalb von 0,1 eV. Bei Zugabe von bis zu 50 % Bismut sinkt das Fermi-Niveau nahezu bis zur Valenzband-Kante ab. Bei höheren BBC-Werten kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau bis hin zu einem Wert von ca. 0,7 eV. Für geheizt abgeschiedene Proben sind auch im mittleren BBC-Bereich höhere Werte zu beobachten. Dies könnte durch eine geringere Defektdichte, in Folge der zugeführten thermischen Energie, erklärt werden, was wiederum für eine geringere p-Dotierung verantwortlich sein könnte.

Mit der $\text{Co } 2p_{3/2}$ - und $\text{Co } 3p_{3/2}$ -Emission sind ebenfalls zwei Co-Signale relativ zum Valenzband-Maximum dargestellt. Wie schon im Falle von BiNiO zeigt auch hier die $2p_{3/2}$ -Emission eine Bindungsenergie-Verschiebung entgegengesetzt zu den Signalen von Bi und O sowie der $\text{Co } 3p_{3/2}$ -Emission. Es ist daher anzunehmen, dass sich die Form der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Emission ebenfalls mit steigendem Bi-Gehalt verändert. Über den gesamten BBC-Bereich stellt sich so eine Differenz von ca. 0,6 eV in den Bindungsenergie-Verschiebungen der beiden Co-Emissionen ein, wie oben rechts in Abbildung 8.9 gezeigt ist. Dies könnte mit der Änderung des Oxidationszustands der Co-Ionen, vom bivalenten Co_3O_4 hin zu Co^{3+} -reichen Schichten, für höhere BBC-Werte, zusammenhängen.

Das $\text{Bi } 4f_{7/2}$ -Signal zeigt im Allgemeinen eine Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien von in etwa 0,8 eV. Es ist jedoch zu bemerken, dass sich auch hier deutliche Unterschiede zwischen ungeheizt und geheizt abgeschiedenen Proben ergeben. So ist für geheizt abgeschiedene Proben bei mittleren BBC-Werten sogar eher ein Anstieg der Bindungsenergien zu beobachten.

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass es im Falle der BiCoO -Schichten die Datenlage nicht erlaubt, Vermutungen über eine Veränderung des Bindungszustandes in Abhängigkeit des Kationen-Verhältnisses zu äußern.

8.1.5 Einflüsse der Stöchiometrie auf die Austrittsarbeit

Bisher wurde der Einfluss der Kationen-Verhältnisse auf das Erscheinungsbild und die energetische Lage der Rumpfniveau-Emissionen beschrieben. Des Weiteren wurde der Zusammenhang zwischen der Lage des Fermi-Niveaus relativ zum Valenzband-Maximum und dem BBN- bzw. BBC-Wert gezeigt. Im folgenden Abschnitt soll nun näher auf die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential der dünnen BiNiO - und BiCoO -Schichten eingegangen werden. Hierzu sind die beiden Oberflächenpotentiale zunächst für BiNiO in Abbildung 8.10 dargestellt.

Wie auf der linken Seite der Darstellung zu sehen, werden die höchsten Austrittsar-

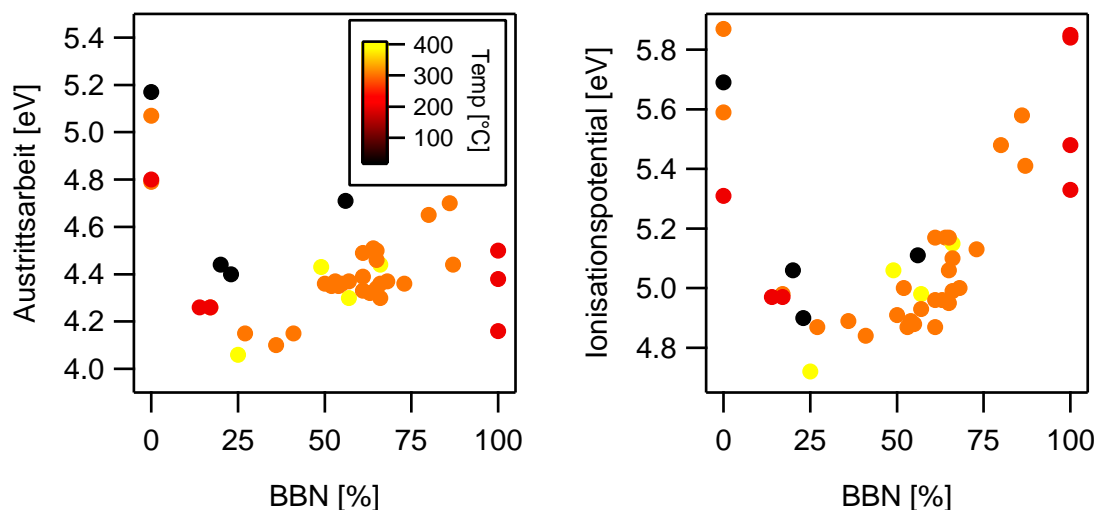


Abbildung 8.10: Austrittsarbeit (links) und Ionisationspotential (rechts) dünner BiNiO-Schichten in Abhängigkeit des Kationen-Verhältnisses.

beiten für reines NiO beobachtet. Abhängig von den Abscheidebedingungen wurden hier Werte von bis zu 5,2 eV erhalten. Die zugehörige Probe wurde ungeheizt bei einem Sauerstoff-Anteil im Prozessgas von 20 % hergestellt. Bei Zugabe von 25 bis 50 % Bismut wird ein Minimum von etwa 4,1 eV erreicht. Wird der Anteil an Bismut weiter erhöht, werden, bis auf wenige Ausnahmen, Werte von bis zu 4,5 eV erreicht. Dies entspricht in etwa dem Energiebereich, in dem, abhängig von den Depositions-Bedingungen, ebenfalls die Austrittsarbeiten von reinem Bi_2O_3 gefunden wurden. Im Allgemeinen kann also festgestellt werden, dass, sobald Bismut zu NiO beigemischt wird, sich die Austrittsarbeit von ca. 5 eV auf im Mittel 4,3 eV absenkt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur [277, 278]

Der Verlauf des Ionisationspotentials ist in Abbildung 8.10 auf der rechten Seite dargestellt und zeigt eine ähnliche Abhängigkeit vom BBN-Wert wie die Austrittsarbeit. Da jedoch auch der in Abbildung 8.8 gezeigte Abstand zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau einen Beitrag leistet, sind ebenfalls Unterschiede zu erkennen. So führt die Tatsache, dass sich das Fermi-Niveau bei ca. 50 % Bismut-Anteil am nächsten am Valenzband-Maximum befindet zu einem breiteren Minimum des Ionisationspotentials im Vergleich zu dem der Austrittsarbeit. Des Weiteren ist zu beobachten, dass sich für die beiden Ausgangsmaterialien Bi_2O_3 und NiO sehr ähnliche Wertebereiche ergeben.

Zur Veranschaulichung sind die Sekundärelektronenkanten der Bi-haltigen Materialien im Vergleich zu denen der reinen Übergangsmetalloxide NiO und Co_3O_4 in Abbildung 8.11 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass die Bi-freien Proben eine um bis zu 1 eV höhere Austrittsarbeit besitzen. Alle Schichten, in denen Bismut enthalten ist, verfügen

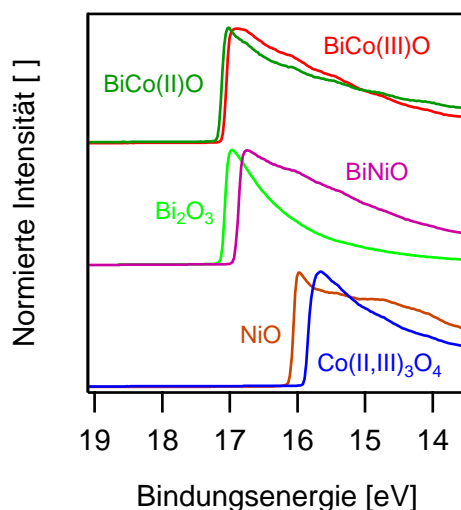


Abbildung 8.11: Vergleich der Sekundärelektronenkanten der Bi-haltigen Materialien mit den entsprechenden Spektren der reinen Übergangsmetall-oxide.

hingegen über eine Austrittsarbeit im Bereich von in etwa 4,3 eV. Daher ist zu vermuten, dass bereits kleine Mengen an Bi in BiNiO- bzw. BiCoO-Schichten zu einer deutlichen Veränderung der elektronischen Struktur der Oberfläche führen. Die Ursache hierfür könnte im deutlichen Größenunterschied zwischen Bi^{3+} - (103 pm) und Ni^{2+} - (69 pm) bzw. $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Ionen (74,5 pm/61 pm) begründet sein [279]. Die Anwesenheit der Bi-Ionen würde dann sozusagen zu einer „Auflockerung“ der elektronischen Struktur an der Oberfläche führen und es den Elektronen somit erleichtern, die Probenoberfläche zu verlassen, was mit einer Reduktion der Austrittsarbeit verbunden ist. Unterschiede in der Elektronegativität können als Ursache hingegen ausgeschlossen werden, da Bi sowie die beiden Übergangsmetalle nach der Pauling-Skala nahezu identische Werte aufweisen (Bi:1,90 Ni:1,91 Co:1,88) [280].

Die Entwicklung der Austrittsarbeiten über den gesamten BBC-Bereich ist auf der linken Seite in Abbildung 8.12 für dünne BiCoO-Schichten dargestellt. Hier wird erneut der Unterschied zwischen reinem Co_3O_4 mit Austrittsarbeiten von ca. 5,5 eV und Bi-haltigen Schichten mit Werten im Bereich von 4,3 eV deutlich. Wie schon im Falle von BiNiO zu beobachten, zeigen ungeheizt abgeschiedene Schichten leicht höhere Austrittsarbeiten als jene, die bei erhöhten Temperaturen hergestellt wurden. Dies könnte auf eine unterschiedliche Oberflächenstruktur bzw. Oberflächenterminierung abhängig von den Depositions-Bedingungen, zurückzuführen sein. In der Literatur finden sich mit 4,5 eV jedoch auch geringere Werte für die Austrittsarbeit von Co_3O_4 [281].

Das resultierende Ionisationspotential ist auf der rechten Seite in Abbildung 8.12 aufgetragen. Hier ergeben sich sehr ähnliche Werte für die beiden Ausgangsmaterialien Bi_2O_3 und Co_3O_4 von ca. 5,7 eV. Für mittlere Bi-Anteile kommt es, wie schon bei BiNiO

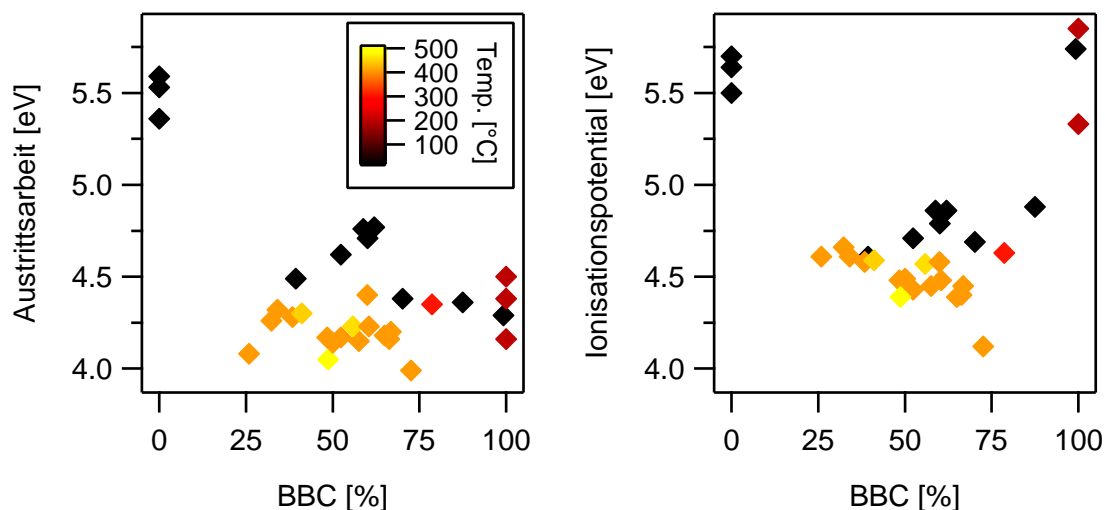


Abbildung 8.12: Austrittsarbeit (links) und Ionisationspotential (rechts) dünner BiCoO-Schichten in Abhängigkeit des Kationen-Verhältnisses.

zu beobachten, zu einem starken Abfall des Ionisationspotential auf etwa 4,5 eV. Ein solches Verhalten kann mit der Änderung eines Oberflächendipols einhergehen [282]. Dabei könnte der große Unterschied im Ionisationspotential zwischen Bi_2O_3 bzw. Co_3O_4 zu dem der Mischoxiden von der atomaren Struktur der Materialien hervorgerufen werden. Wie in Abschnitt 8.3 gezeigt werden soll, handelt es sich bei den Mischoxiden im Vergleich zu den kristallinen Ausgangsmaterialien um amorphe Schichten. Die somit entstehende Unordnung könnte die beobachteten Unterschiede in den Oberflächenpotentialen hervorrufen. Im Allgemeinen ist die Möglichkeit zur Beeinflussung von Oberflächenpotentialen ein wichtiges Werkzeug, um Bandstrukturen an Grenzflächen unterschiedlicher Materialien anpassen zu können, wie es beispielsweise in Halbleiter-Bauteilen nötig sein kann [21].

8.2 Grenzflächenanalyse

Bei der Herstellung von Dünnschicht-Bauteilen spielen die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Materialien eine wichtige Rolle [21]. Insbesondere bei Solarzellen ist eine gute Bandanpassung zwischen Absorber und Kontaktmaterialien entscheidend für die Funktionalität der Bauteile [19]. Des Weiteren kann die Verschiebbarkeit des Fermi-Niveaus an Grenzflächen nötig sein, um beispielsweise eine Photospannung erzeugen zu können [43]. Um dies für die zuvor beschriebenen Materialien zu überprüfen, wurden zahlreiche Grenzflächenexperimente durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt dargestellt werden sollen.

Zunächst werden Grenzflächen von Bi_2O_3 , BiNiO sowie BiCoO zu ITO und RuO_2 unter-

sucht. Durch den hohen Unterschied in der Austrittsarbeit zwischen ITO und RuO₂ soll hierbei vor allem überprüft werden, ob prinzipiell eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in den Bi-haltigen Oxiden möglich ist [35, 86, 283]. Anschließend werden mit den Bi₂O₃|Au- und ZnO|Bi₂O₃-Grenzflächen die Bandanpassungen zu dem gängigen Rückkontaktmaterial Au sowie, mit ZnO, zu einem alternativen selektiven Elektronenleiter untersucht [102, 138, 284].

In den darauffolgenden Abschnitten sollen jeweils die Ergebnisse der Experimente zu den Grenzflächen-Serien TiO₂|BiNiO|NiO und TiO₂|BiCoO|NiO beschrieben werden. Die Schichten wurden dabei in der Reihenfolge abgeschieden, wie es auch in einem möglichen photovoltaischen Bauteil der Fall wäre. Die BiNiO- und BiCoO-Schichten wurden dabei jeweils näherungsweise mit einem Kationen-Verhältnis von 50 % hergestellt. Um zu überprüfen, ob die Lage des Fermi-Niveaus im Substrat Einfluss auf den Oxidationszustand der aufwachsenden Schicht nehmen kann, wurden zusätzlich Experimente mit ITO- bzw. RuO₂-Substraten durchgeführt, auf denen dünne BiCoO-Schichten abgeschieden wurden.

Abschließend sollen die Ergebnisse der Grenzflächenexperimente von NiO zu ITO, RuO₂ sowie TiO₂ dargestellt werden. Analoge Experimente mit Co₃O₄ wurden von Christian Lohaus im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt und teilweise veröffentlicht [125, 126].

8.2.1 Grenzflächenexperimente der Bi-haltigen Oxide mit ITO und RuO₂ als Kontaktmaterial

Zunächst wurden drei Grenzflächenexperimente durchgeführt, bei denen jeweils Bi₂O₃, BiNiO oder BiCoO als Substrat diente. Diese wurden unmittelbar vor den Versuchen auf Glas|ITO-Substraten abgeschieden und verblieben während des gesamten Experiments im integrierten System. Anschließend wurden schrittweise ITO-Schichten auf den Substraten abgeschieden und mit XPS charakterisiert. Die ITO-Schichten wurden dabei ungeheizt in reinem Argon hergestellt. Alle resultierenden Spektren sind im Anhang in den Abbildungen A.4 bis A.6 dargestellt. Aus diesen wurden die Maxima der Bi 4f_{7/2}-Emissionen, der In- und Sn-3d_{5/2}-Emissionen sowie der Ni- und Co-2p_{3/2}-Emissionen bestimmt. Im Falle von Ni wurde jedoch an Stelle der Hauptemission der Satellit im Bereich von 860 eV verwendet, was in Abschnitt 8.1.3 begründet wurde. Zusätzlich wurden die Differenzen zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau für die Substrate sowie die ungestörten Schichtmaterialien bestimmt, um daraus die Verschiebung des Fermi-Niveaus im Verlauf des Grenzflächenexperimentes anhand der Rumpfniveau-Emissionen verfolgen zu können.

Auf Grundlage der gemessenen Spektren lassen sich keine Veränderungen in der Form

der Emissionslinien beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass es während der Experimente zu keinen Reaktionen an den Grenzflächen gekommen ist. Die O 1s-Linien wurden ebenfalls gemessen, werden im Folgenden jedoch nicht weiter berücksichtigt, da sowohl in den Substraten als auch in den aufgewachsenen Schichten Sauerstoff enthalten ist und somit keine klare Zuordnung der Signale möglich ist.

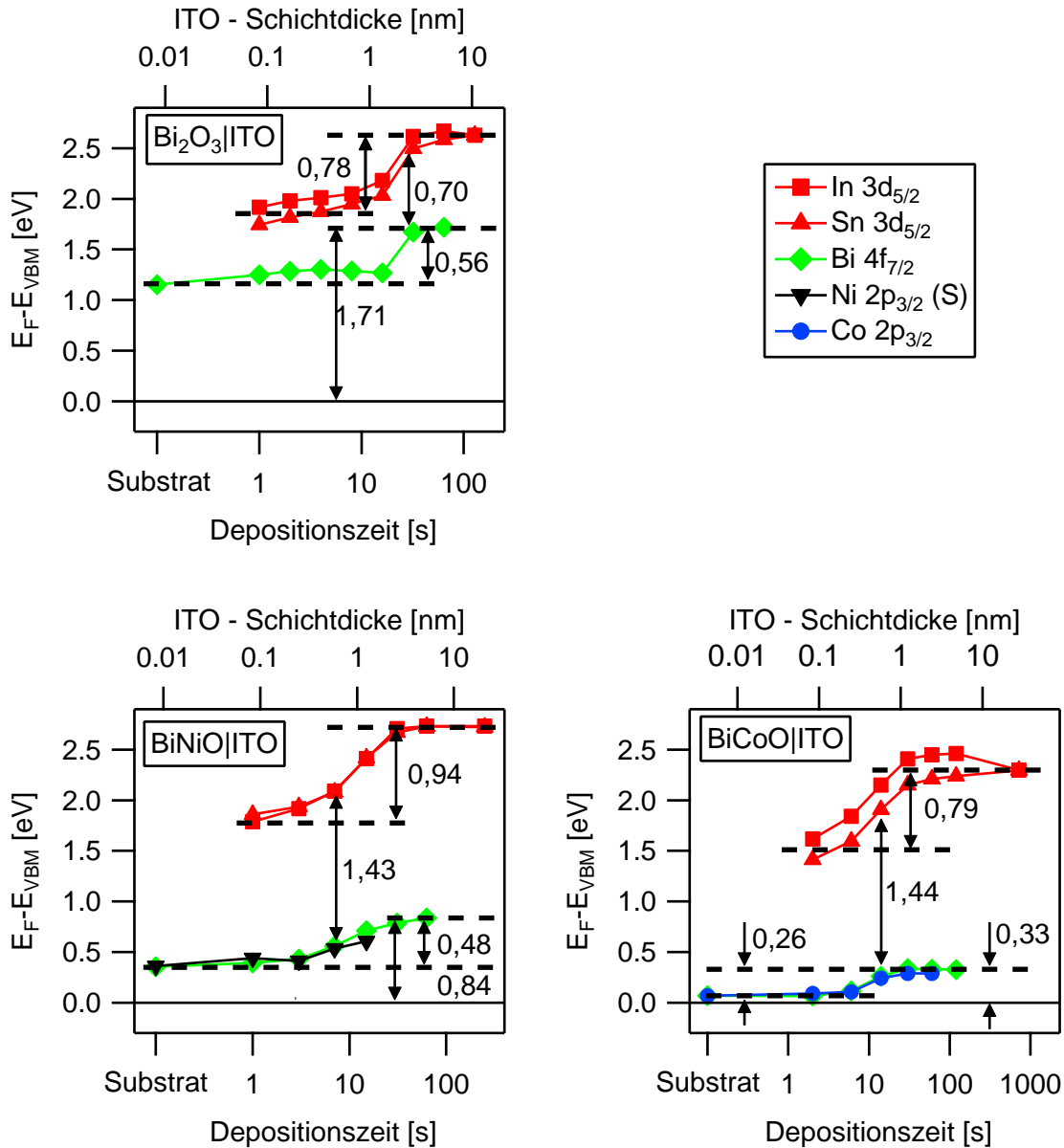


Abbildung 8.13: Zusammenstellung der Bandanpassungen Bi-haltiger Materialien zu ITO. Während der einzelnen Experimente dienten Bi₂O₃ (oben links), BiNiO (unten links) sowie BiCoO (unten rechts) jeweils als Substrat. Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

Die Ergebnisse der drei Grenzflächenexperimente sind in Abbildung 8.13 in Form von Bandanpassungen zusammengestellt. Die Bi₂O₃|ITO-Bandanpassung ist auf der linken Seite oben gezeigt. Das Bi₂O₃-Substrat wurde bei 200 °C mit 10 % Sauerstoff im Prozess-

gas hergestellt und verfügt zu Beginn des Experiments über eine Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von knapp über 1 eV. Nach Deposition von etwa 2 bis 3 nm ITO ist hier ein Anstieg um 0,56 eV zu beobachten. Ab dieser Schichtdicke kann von einem hoch leitenden ITO ausgegangen werden, was sich auch durch ein asymmetrisches Erscheinungsbild der In $3d_{5/2}$ -Emissionslinie bemerkbar macht [285]. An der Grenzfläche ergibt sich für Bi_2O_3 ein Abstand zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von 1,71 eV. Die Emissionslinien von ITO verschieben sich annähernd parallel zu denen von Bi_2O_3 , zeigen jedoch insgesamt einen etwas höheren Anstieg von ca. 0,73 eV. Es ist daher anzunehmen, dass ein Großteil der Verschiebung durch die Änderung des Fermi-Niveaus im Substrat hervorgerufen wird, es jedoch ebenfalls zu einer Bandverbiegung von etwa 0,22 eV im ITO kommt.

Für die BiNiO|ITO - bzw. BiCoO|ITO -Grenzfläche ergeben sich prinzipiell sehr ähnliche Verläufe der Messkurven. Diese sind in Abbildung 8.13 unten links bzw. rechts dargestellt. Zunächst fällt allerdings die deutlich stärkere p-Dotierung der Substrate im Vergleich zu Bi_2O_3 auf. So sind Differenzen zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum von etwa 0,4 eV für BiNiO und 0,1 eV für BiCoO zu beobachten. Die $\text{Bi } 4f_{7/2}$ -Emissionslinien zeigen jeweils die gleiche Verschiebung wie die Signale der Übergangsmetalle. Zweitens können jedoch aufgrund der geringeren mittleren freien Weglänge der Photoelektronen nur bis zu geringeren ITO-Schichtdicken ausgewertet werden. Insgesamt ergeben sich kleinere Verschiebungen des Fermi-Niveaus in den Mischoxiden im Vergleich zu reinem Bi_2O_3 . Hierbei sind Werte von 0,48 eV für BiNiO und 0,26 eV für BiCoO zu beobachten. Dies könnte zum einen durch die geringeren Bandlücken der Mischoxide und zum anderen durch deren hohe Dotierung erklärt werden. Dadurch ist es wahrscheinlicher, dass das Fermi-Niveau in diesen Materialien nur begrenzt verschiebbar ist [33, 51].

An den Grenzflächen ergeben sich jeweils Abstände zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von 0,84 eV für BiNiO und 0,33 eV für BiCoO . Auch bei diesen Experimenten ist eine Bindungsenergie-Verschiebung der ITO-Emissionen zu beobachten, die über den Einfluss des Fermi-Niveaus des Substrats hinausgeht. Für die BiNiO|ITO -Grenzfläche kann hierbei ein Wert von 0,46 eV und für BiCoO|ITO von 0,53 eV bestimmt werden. Die Mischoxide besitzen also einen stärkeren Einfluss auf die Lage des Fermi-Niveaus in der ITO-Schicht als das reine Bi_2O_3 . Des Weiteren ist zu beobachten, dass die finale Lage des Fermi-Niveaus im ITO bei Verwendung eines BiCoO -Substrats niedriger ist als es für Bi_2O_3 - oder BiNiO -Substrate der Fall ist. Dies ist ungewöhnlich, da die Schichtdicke von ITO nach der letzten Abscheidung einen Wert von etwa 20 nm annimmt und somit ein Einfluss des Substrats als unwahrscheinlich angesehen werden kann. Die niedrige Lage des Fermi-Niveaus ist jedoch konsistent mit der Bindungsenergie der In $3d$ -Emission.

Analog wurden Grenzflächenexperimente jeweils zwischen Bi_2O_3 , BiNiO bzw. BiCoO

und RuO₂ durchgeführt. Die Bi-haltigen Materialien dienten auch hier als Substrate und wurden unter den gleichen Depositions-Bedingungen wie bei den ITO-Grenzflächen hergestellt. Die RuO₂-Schichten wurden ungeheizt und bei 7,5 % Sauerstoff im Prozessgas ausgehend von einem metallischen Target abgeschieden. Die Ergebnisse der Bandanpassungen aller drei Experimente sind in Abbildung 8.14 zusammengefasst, während die zugehörigen Spektren im Anhang in den Abbildungen A.7 bis A.9 zu finden sind. Die Anfangswerte des Fermi-Niveaus in den Bi-haltigen Materialien sind vergleichbar mit denen der zuvor beschriebenen Experimente mit ITO, wenngleich es wie im Falle von Bi₂O₃ leichte Abweichungen gibt. Dies könnte durch Veränderung der Targets, wie beispielsweise einer Vergrößerung des sogenannten *race tracks* oder einem unterschiedlichen Oxidationszustand zu Beginn der Abscheidung erklärt werden [186, 187].

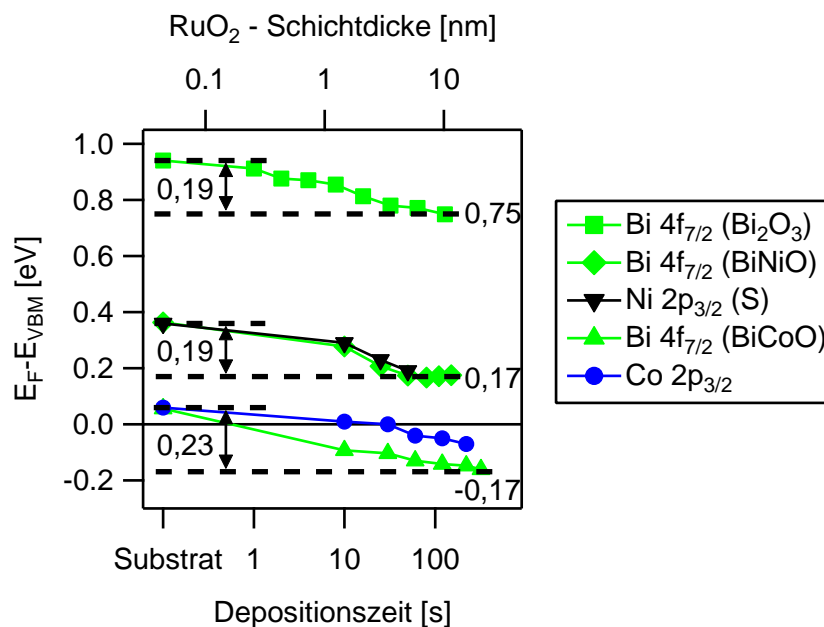


Abbildung 8.14: Zusammenstellung der Bandanpassungen Bi-haltiger Materialien zu RuO₂. Während der einzelnen Experimente dienten Bi₂O₃ (oben links), BiNiO (unten links) sowie BiCoO (unten rechts) jeweils als Substrat. Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

Durch die höhere Austrittsarbeit von RuO₂ im Vergleich zu ITO verschieben sich die Rumpfniveau-Emissionen der Substrate wie erwartet zu geringeren Bindungsenergien. Substratunabhängig sind hierbei Werte von etwa 0,2 eV zu beobachten. An den Grenzflächen ergeben sich somit Differenzen zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von 0,75 eV für reines Bi₂O₃ und 0,17 eV für BiNiO. Im Falle von BiCoO ergibt sich sogar eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in das Valenzband, was zu einem metallischen Verhalten an der Grenzfläche führt. Des Weiteren sind leichte Abweichungen zwischen den Messpunkten des Bi 4f_{7/2}- und des Co-2p_{3/2}-Signals zu beobachten. In

diesem Fall sind jedoch die Daten der Bi 4f_{7/2}-Emission verlässlicher, da diese aufgrund ihrer Form und Intensität die eindeutigeren Ergebnisse liefern.

Die Grenzflächenexperimente konnten also zeigen, dass es sowohl für reines Bi₂O₃ als auch für die beiden Mischoxide prinzipiell möglich ist, das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke sowohl nach oben als auch nach unten zu verschieben. Aus den Ergebnissen der insgesamt sechs Experimente wurden Banddiagramme erstellt, die die elektronische Situation an den Grenzflächen veranschaulichen sollen. Diese sind in Abbildung 8.15 gezeigt.

Um die Anpassungen der Leitungsbänder darstellen zu können, wurden Bandlücken von 2,6 eV für Bi₂O₃ und 1,2 bzw. 1,3 eV für BiNiO bzw. BiCoO angenommen. Diese Werte stammen aus der optischen Charakterisierung der Materialien, deren Ergebnisse in Abschnitt 8.4 beschrieben werden. Der Wert von 2,8 eV für die Bandlücke von ITO wurde der Literatur entnommen [61, 73, 75]. Zusätzlich wurden UPS-Messungen der Sekundärelektronenkanten durchgeführt, um auf die Austrittsarbeit der Materialien schließen zu können. Diese wurden ebenfalls in Abbildung 8.15 mit einbezogen, um die Lage der Vakuumniveaus zu bestimmen. Die Experimente ausgehend von den gleichen Substraten sind durch vertikale unterbrochene Linien voneinander getrennt, da diese anhand jeweils eigens präparierter Proben durchgeführt worden sind und sich somit geringe Unterschiede in den Oberflächenpotentialen ergeben können.

Aus dieser Auftragung sind nun zunächst die Valenzband-Versätze der verschiedenen Substrate zu ITO leicht zu erkennen, in welche sowohl die Ausgangslage des Fermi-Niveaus in der Bandlücke als auch die erzeugte Bandverbiegung einfließen. Für Bi₂O₃ ergibt sich somit ein Wert von 0,70 eV. Die Mischoxide zeigen hingegen etwa doppelt so hohe Valenzband-Versätze von 1,43 bzw. 1,44 eV an der BiNiO|ITO- bzw. BiCoO|ITO-Grenzfläche. In allen drei Fällen bildet sich also eine hohe Barriere für den Transport von Löchern in das ITO aus.

Analog können die Versätze der Leitungsbänder erhalten werden. Für reines Bi₂O₃ ist hier ein Wert von 0,50 eV zu beobachten. Sowohl Leitungs- als auch Valenzband des Substrates liegen über den entsprechenden Bändern von ITO. Diese Art der Anpassung wird als *staggered gap* bezeichnet [21]. Für die beiden Mischoxide liegen die Valenzband-Maxima energetisch zwar auch über dem von ITO, die Leitungsband-Minima liegen jedoch bei geringeren Energien. Eine solche Anordnung wird *straddling gap* genannt [21]. Der Leitungsband-Versatz ist mit 0,17 bzw. 0,06 eV für BiNiO bzw. BiCoO relativ gering. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Injektion von Elektronen in das ITO in allen drei Fällen möglich ist.

Da es sich bei RuO₂ um ein metallisches Oxid handelt, können sich bei Kontakt zu halbleitenden Materialien Schottky-Barrieren ausbilden. Dies kann auch für die Bi₂O₃|RuO₂-Grenzfläche beobachtet werden. Hierbei kann eine Schottky-Barriere für Löcher von 0,75 eV bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung mit den Bandanpassungen

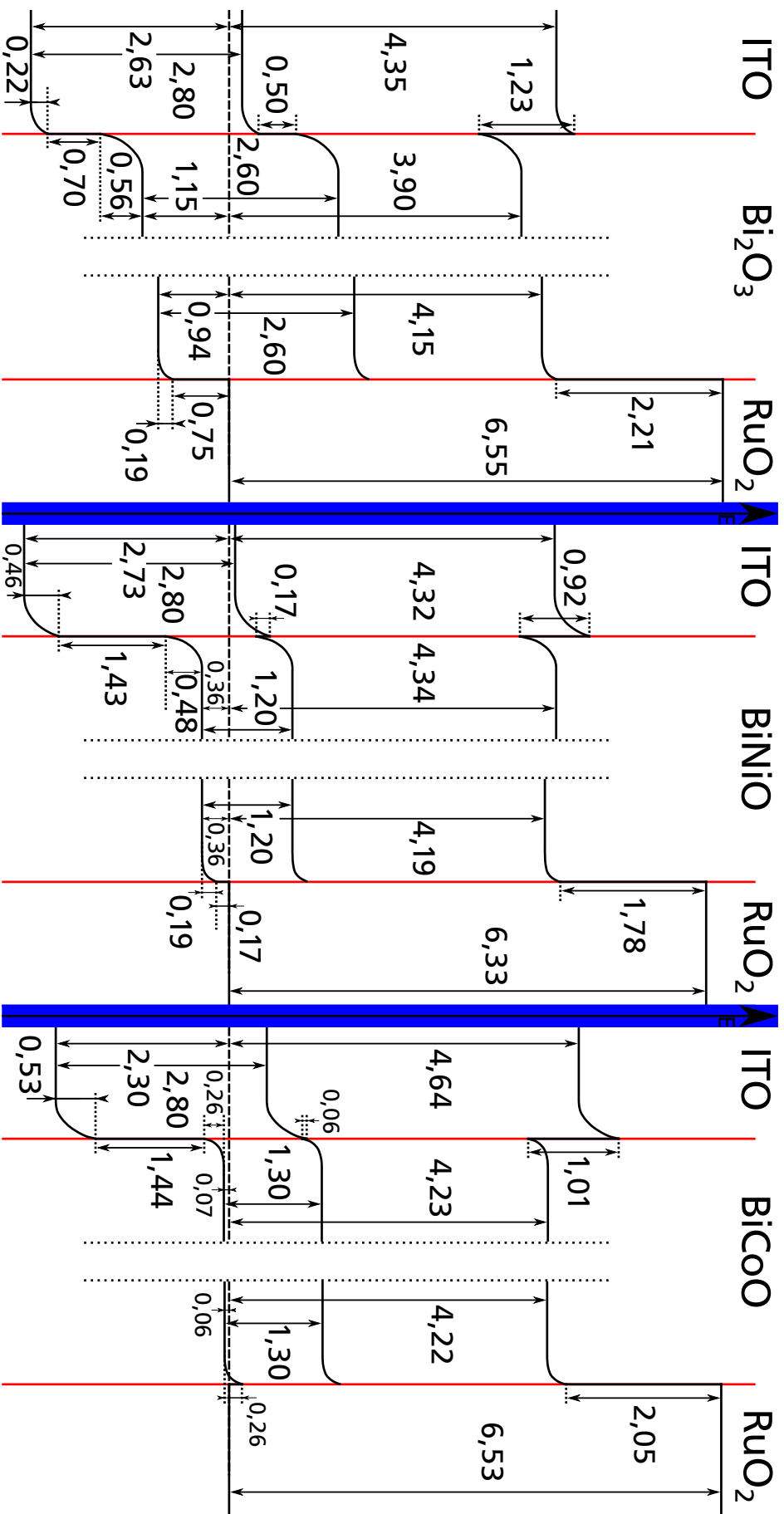


Abbildung 8.15: Banddiagramme der Grenzflächen zwischen Bi-haltigen Oxiden und ITO bzw. RuO₂. Valenzband-Maximum, Leitungsband-Minimum sowie Vakuumniveau sind mit durchgezogenen Linien dargestellt. Die unterbrochenen Linien symbolisieren die Lage des Fermi-Niveaus. Entgegen der Darstellung dienen die Bi-haltigen Oxide in allen Experimenten als Substrat. Die Diagramme sind entlang der Energie-Achse maßstabsgetreu gezeichnet, während die x-Achse nur schematisch zu betrachten ist. Alle Zahlenwerte sind in eV angegeben.

anderer oxidischer Halbleiter ist [33, 35, 117]. Daraus ergibt sich eine Differenz in der Lage des Fermi-Niveaus an den Grenzflächen des ITO|Bi₂O₃|RuO₂-Systems von 0,96 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Werten, die für Materialien beobachtet wurden, in denen eine ausgeprägte induzierte Bandverbiegung möglich ist und welche über eine Bandlücke größer als 3 eV verfügen, wie beispielsweise (Ba,Sr)TiO₃ und Pb(Zr,Ti)O₃ [35, 286].

Im Vergleich dazu ist an der BiNiO|RuO₂-Grenzfläche mit 0,36 eV eine deutlich geringere Schottky-Barriere für Löcher zu beobachten. Die Lochinjektion in das RuO₂ sollte hier also einfacher möglich sein. Im Falle der BiCoO|RuO₂-Grenzfläche ist schließlich keine Barriere mehr vorhanden. Ausgehend von den Messungen liegt das Fermi-Niveau von BiCoO sogar leicht innerhalb des Valenzbandes und es bildet sich somit ein ohmscher Kontakt aus. Für die Lagen der Fermi-Niveaus an den Grenzflächen der ITO|BiNiO|RuO₂- und ITO|BiCoO|RuO₂-Schichtfolge ergeben sich Differenzen von 0,67 bzw. 0,33 eV. Für eine materialübergreifende Betrachtung der Fermi-Niveau Positionen und relativen Lagen der Energiebänder sei auf Kapitel 10 verwiesen.

Bei Betrachtung der Austrittsarbeiten fällt zunächst auf, dass sich für die beiden Bi₂O₃-Substrate ein Unterschied von etwa 0,25 eV ergibt. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Substrat der ITO-Grenzfläche doppelt so dick ist wie das der RuO₂-Grenzfläche, deshalb kann im ersteren Fall eine leichte Aufladung unter UV-Beleuchtung nicht ausgeschlossen werden. Daher ist für alle drei ITO-Grenzflächen von einem Versatz im Vakuumniveau von ca. 1 eV auszugehen. Dies lässt auf das Vorhandensein eines ausgeprägten Dipols an den Grenzflächen zwischen ITO und den Bi-haltigen Materialien schließen.

Wie bereits bei der CuO|RuO₂-Grenzfläche (vergleiche Abschnitt 7.1.3) wurden auch hier für alle RuO₂-Schichten sehr hohe Austrittsarbeiten gemessen. Im Allgemeinen kann der Unterschied in den Austrittsarbeiten zweier Materialien als Triebkraft für die Induzierung von Bandverbiegungen angesehen werden [33]. Wie zuvor beschrieben, werden bei Grenzflächenexperimenten mit ITO und RuO₂ in der Regel Differenzen im Bereich von 1 eV zwischen den Lagen des Fermi-Niveaus an den beiden Grenzflächen gemessen. Daher kann vermutet werden, dass sich der Unterschied der Austrittsarbeiten von ITO und RuO₂ auch im Bereich von 1 eV bewegen sollte. Dies wäre ein weiteres Indiz dafür, dass die Austrittsarbeit von RuO₂ um ebenfalls ca. 1 eV überschätzt wird, wodurch an den Grenzflächen ein sehr großer Dipol gemessen wird. Dieser beläuft sich für die drei dargestellten Experimente im Mittel auf etwa 2 eV. Die Ursache für die hohe gemessene Austrittsarbeit von RuO₂ sind Gegenstand aktueller Untersuchungen [247].

8.2.2 Die ZnO|Bi₂O₃- und Bi₂O₃|Au-Grenzfläche

In diesem Abschnitt soll auf die Grenzflächen zwischen ZnO und Bi₂O₃ sowie zwischen Bi₂O₃ und Au näher eingegangen werden. Für das ZnO|Bi₂O₃-Grenzflächenexperiment diente ZnO als Substrat. Dieses wurde ausgehend von einem oxidischen Target bei einer Temperatur von 300 °C und einem Sauerstoffgehalt im Prozessgas von 3 % abgeschieden. Das Material ZnO besitzt mit 3,3 eV eine sehr ähnliche Bandlücke wie TiO₂ und kann ebenfalls eine intrinsische n-Dotierung besitzen [135–137]. Die präparierte Schicht zeigte jedoch eine um ca. 1 eV geringere Austrittsarbeit im Vergleich zu TiO₂-Schichten (siehe Abbildungen 8.17 und 8.20). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Grenzfläche zwischen TiO₂ und reinem Bi₂O₃ nicht charakterisiert, jedoch kann ZnO als ein alternatives Material zur selektiven Elektronenleitung angesehen werden [102, 138, 284].

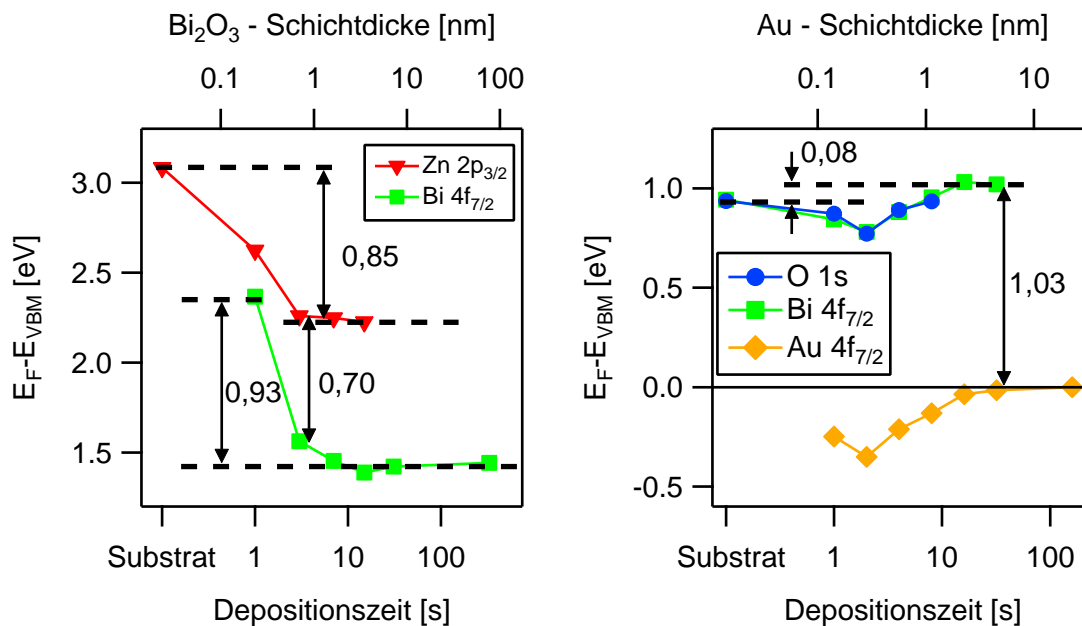


Abbildung 8.16: Bandanpassungen der ZnO|Bi₂O₃-Grenzfläche (links) sowie der Bi₂O₃|Au-Grenzfläche (rechts). Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

Die Bi₂O₃-Schicht wurde anschließend bei einer Temperatur von 200 °C und einem Sauerstoffgehalt im Prozessgas von 10 % aufgebracht. Alle gemessenen Spektren sind im Anhang in Abbildung A.10 gezeigt. Durch das aufwachsende Bi₂O₃ wird eine Verbiegung des Valenzbandes in Richtung Fermi-Niveau von 0,85 eV im ZnO-Substrat induziert, was auf der linken Seite von Abbildung 8.16 grafisch dargestellt ist. Für die Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau ergibt sich für ZnO ein

Ausgangswert von 3,08 eV. Im Bi_2O_3 selbst ist hingegen eine nur sehr geringe Bandverbiegung von 0,08 eV weg vom Fermi-Niveau zu beobachten.

Gold ist im Labormaßstab ein gängiges Material als Rückkontakt für Solarzellen [19] und wurde auch für testweise hergestellte Bauteile mit Bi_2O_3 -Absorber verwendet (siehe Abschnitt 8.6.1). Daher wurden Untersuchungen durchgeführt, um die Bandanpassung an der $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{Au}$ -Grenzfläche zu bestimmen. Die Ergebnisse sind auf der rechten Seite in Abbildung 8.16 dargestellt. Die zugehörigen Spektren können im Anhang in Abbildung A.11 eingesehen werden. Für sehr dünne Au-Schichtdicken liegt das Fermi-Niveau nicht bei 0 eV, was darauf hinweist, dass hier noch keine geschlossene Goldschicht aufgewachsen ist. Dies ist jedoch ab einer Schichtdicke von ca. 1 nm der Fall. Eine induzierte Photospannung durch Einwirkung der Röntgenstrahlung kann für dieses Experiment daher ausgeschlossen werden. Auch für die $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{Au}$ -Grenzfläche ergibt sich eine sehr geringe Bandverbiegung im Bi_2O_3 von 0,08 eV, jedoch unerwarteterweise ebenfalls weg vom Fermi-Niveau. Die Werte der im Bi_2O_3 induzierten Bandverbiegung sind jedoch sowohl für die $\text{ZnO}|\text{Bi}_2\text{O}_3$ - als auch für die $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{Au}$ -Grenzfläche so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Zur Vollständigkeit sind diese, neben allen weiteren wichtigen Energiedifferenzen, im Banddiagramm der beiden Grenzflächen eingezeichnet, welches in Abbildung 8.17 dargestellt ist.

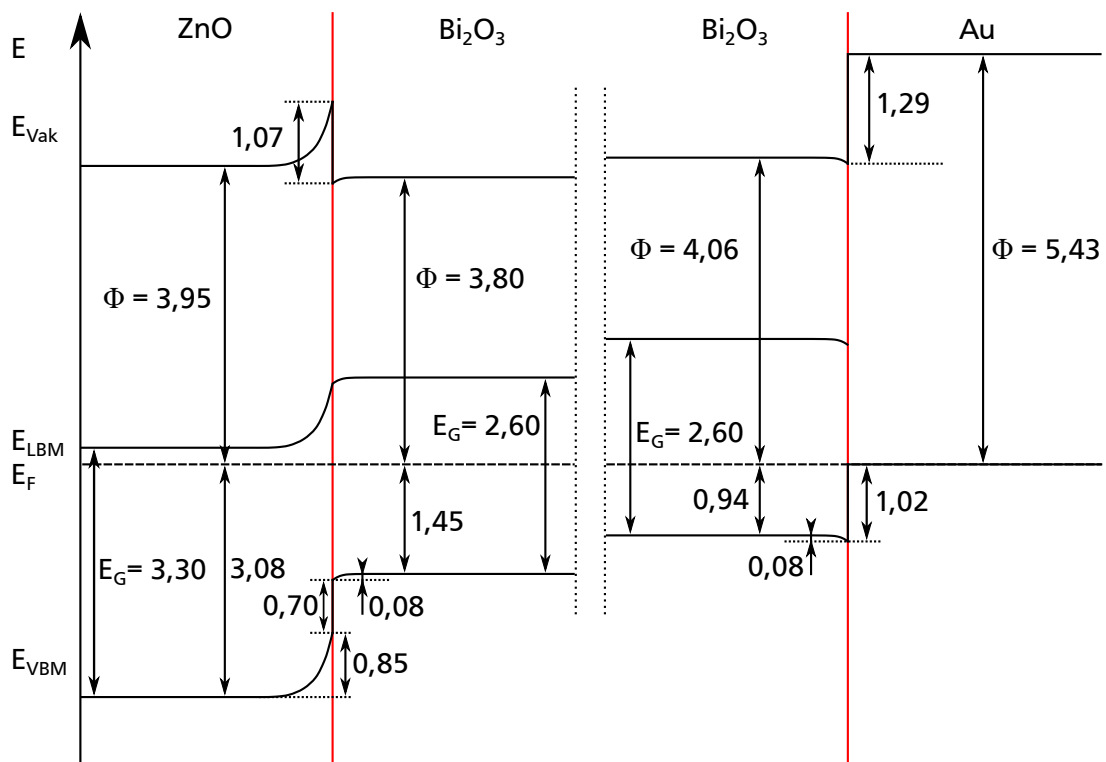


Abbildung 8.17: Banddiagramm der $\text{ZnO}|\text{Bi}_2\text{O}_3$ - und $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{Au}$ -Grenzfläche. Alle Zahlenwerte sind in eV angegeben.

Am Kontakt zu Au ergibt sich eine Schottky-Barriere für Löcher von 1,02 eV, welche somit etwas größer ist als im Falle von RuO₂. Des Weiteren spricht der Versatz im Vakuumniveau von 1,29 eV für einen stark ausgeprägten Dipol an der Grenzfläche. Dieser könnte durch eine leichte Reduktion von Bi₂O₃ während des Aufwachsens von Au hervorgerufen werden, die gemessenen Spektren geben darauf jedoch keine Hinweise. Eine Reduktion von oxidischen Materialien wird allerdings häufig aufgrund der frei werden Energie durch die Kondensation einer Metallschicht beobachtet [173].

Im Falle der ZnO|Bi₂O₃-Grenzfläche fällt zunächst auf, dass die Differenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum der Bi₂O₃-Schicht höher und deren Austrittsarbeit geringer ist als für vergleichbare Schichten. Möglicherweise ist die Leitfähigkeit der ZnO-Schicht zu gering bzw. deren Schichtdicke zu hoch, um ein ausreichendes Nachfließen von Elektronen bei Anregung mit Röntgenstrahlung zu gewährleisten. Dadurch kann eine leichte Aufladung während der Charakterisierung mittel PES nicht ausgeschlossen werden. Ausgehend von den gemessenen Werten ergibt sich ein Versatz zwischen den Valenzbändern von 0,70 eV, während die Lage der Leitungsband-Minima an der Grenzfläche keine Differenz aufweisen. Im Vakuumniveau ist mit 1,07 eV ein ebenfalls recht hoher Versatz zu beobachten, der hauptsächlich durch die Bandverbiegung im ZnO entsteht. Auch eine mögliche Aufladung während der UPS-Messung nach der letzten Bi₂O₃-Abscheidung kann zu diesem Versatz beitragen.

8.2.3 Grenzflächenexperimente zwischen BiNiO und BiCoO zu den selektiven Kontaktmaterialien TiO₂ und NiO

Eine Aufgabe im Rahmen des All-Oxide PV Projektes bestand darin, neuartige oxidische Absorbermaterialien herzustellen und diese in einer Solarzellen-Struktur mit TiO₂ und NiO in der Funktion als selektive Kontakte zu charakterisieren. Da für Dünnschicht-Solarzellen neben den Materialeigenschaften selbst auch die Bandanpassungen zwischen den verwendeten Materialien eine wesentliche Rolle für die Funktionalität spielen, wurden Grenzflächen zwischen den beiden Mischoxiden BiNiO und BiCoO zu den Kontaktmaterialien TiO₂ und NiO experimentell untersucht. Die TiO₂-Schichten wurden hierfür von Projektpartnern an der Bar-Ilan Universität (Israel) in einem Sprühpyrolyse-Verfahren auf mit FTO beschichteten Glassubstraten abgeschieden [17]. Alle NiO-Schichten wurden hingegen durch reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung ungeheizt bei einem Sauerstoffanteil im Prozessgas von 20 % hergestellt. Sowohl BiNiO als auch BiCoO wurden mit einem Kationen-Verhältnis von etwa 50 % bei Temperaturen von 300 bzw. 400 °C abgeschieden. Alle zugehörigen Spektren können im Anhang in den Abbildungen A.12 bis A.15 eingesehen werden.

Die Ergebnisse der BiNiO-Grenzflächenexperimente sind in Abbildung 8.18 gezeigt.

Hier ist auf der linken Seite die Bandanpassung zwischen TiO_2 und BiNiO zu sehen. Der Abstand zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau liegt im TiO_2 -Substrat bei 3,25 eV. Durch Aufbringen der BiNiO -Schicht wird eine Bandverbiegung induziert, die das Valenzband-Maximum an der Grenzfläche um 0,61 eV hin zum Fermi-Niveau verschiebt. Darüber hinaus wird im BiNiO selbst ebenfalls eine Bandverbiegung von 0,68 eV weg von Fermi-Niveau beobachtet. Dies führt an der Grenzfläche zu einem Abstand zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von 1,04 eV.

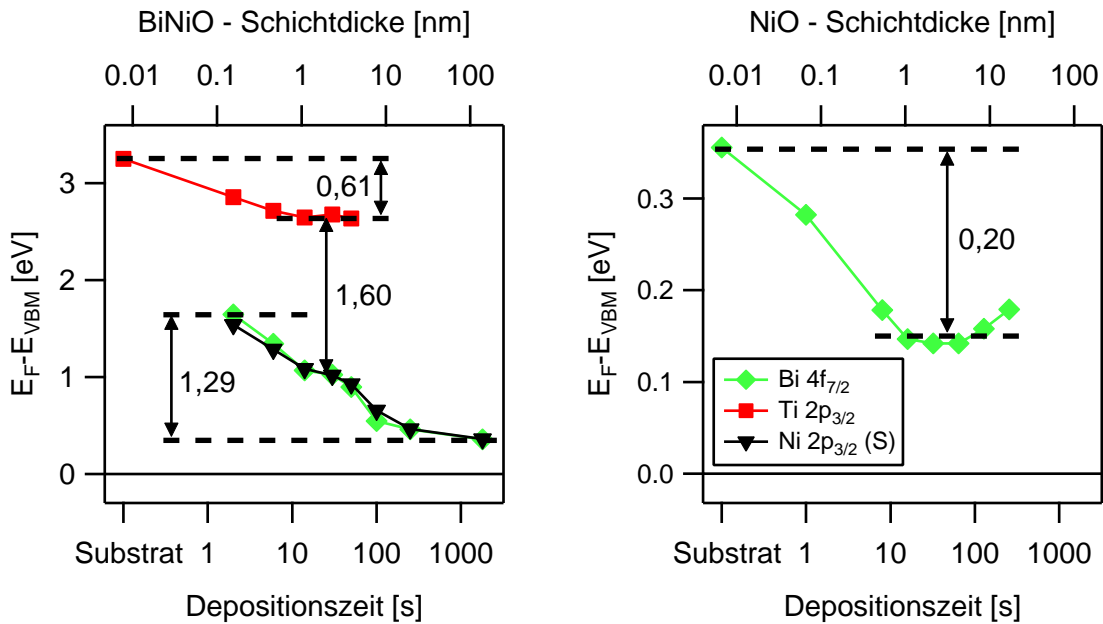


Abbildung 8.18: Bandanpassung der $\text{TiO}_2|\text{BiNiO}$ - (links) und $\text{BiNiO}|\text{NiO}$ -Grenzfläche (rechts). Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

Im Falle der $\text{BiNiO}|\text{NiO}$ -Grenzfläche kann die Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der BiNiO -Schicht nur anhand des Bi-Signals verfolgt werden, da Sauerstoff und Nickel ebenfalls in der aufwachsenden Schicht enthalten sind und somit keine eindeutigen Informationen liefern. Über eine Bandverbiegung im NiO kann daher ebenfalls keine Aussage getroffen werden. Die Bandanpassung der $\text{BiNiO}|\text{NiO}$ -Grenzfläche ist auf der rechten Seite in Abbildung 8.18 dargestellt. Für das ungestörte Substrat liegt das Fermi-Niveau 0,36 eV oberhalb des Valenzband-Maximums, während sich der Abstand durch Aufbringen der NiO -Schicht um 0,20 eV verringert.

Die Ergebnisse für die analogen Grenzflächenexperimente mit BiCoO sind in Abbildung 8.19 zusammengefasst. Die Bandanpassung zwischen TiO_2 und BiCoO ist auf der linken Seite dargestellt, während auf der rechten Seite die Messungen zur $\text{BiCoO}|\text{NiO}$ -Grenzfläche zu sehen sind. In beiden Fällen zeigt sich ein recht ähnliches Verhalten der Materialien wie bei den BiNiO -Experimenten. So wird im TiO_2 eine Bandverbiegung von 0,52 eV induziert, während sich der Abstand des Fermi-Niveaus zum Valenzband

in der aufwachsenden BiCoO-Schicht um 0,71 eV verringert, sodass dieser für das ungestörte Material mit einem Wert von 0,01 eV quasi nicht mehr vorhanden ist. Daher beträgt die Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau an der Grenzfläche 0,72 eV für BiCoO.

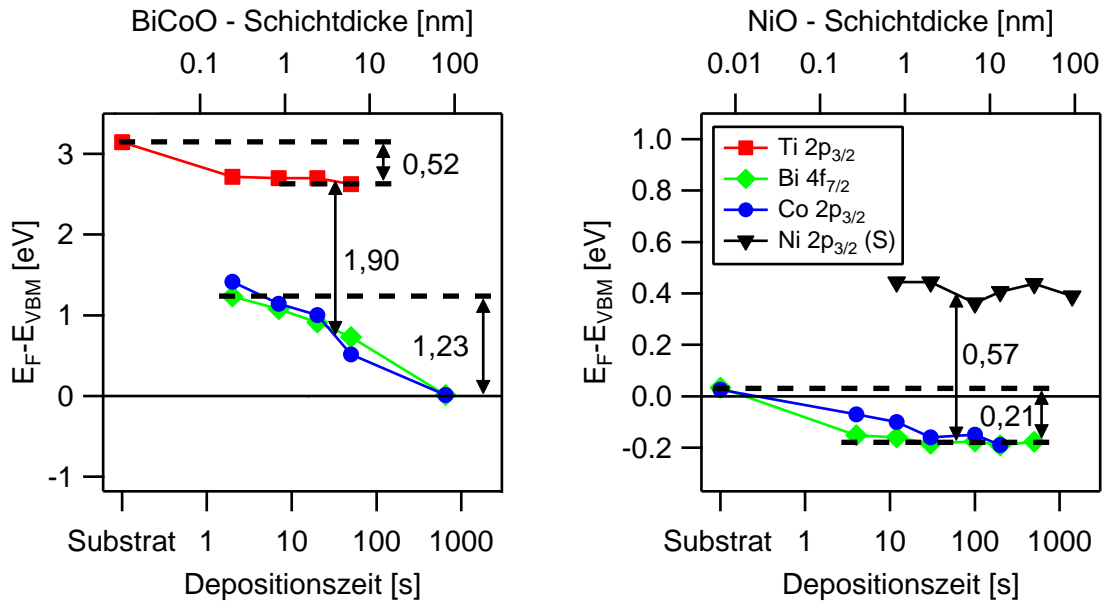


Abbildung 8.19: Bandanpassung der TiO₂|BiCoO- (links) und BiCoO|NiO-Grenzfläche (rechts). Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

Für die BiCoO|NiO-Grenzfläche kann das Ni-Signal zwar prinzipiell verwendet werden, um die Lage des Valenzband-Maximums bestimmen zu können, jedoch zeigt sich keine Veränderung der Differenz von 0,39 eV zum Fermi-Niveau. Für die BiCoO-Schicht ergibt sich hier, wie bereits schon häufiger beobachtet, ein sehr geringer Ausgangswert von 0,03 eV. Durch das aufwachsende NiO wird, wie zuvor im Falle der BiCoO|RuO₂-Grenzfläche, eine Verschiebung des Fermi-Niveaus um 0,21 eV in das Valenzband hinein beobachtet. Daher ist zu vermuten, dass sich auch hier eine metallische Grenzschicht im BiCoO ausbildet.

Die zugehörigen Banddiagramme für alle vier zuvor beschriebenen Grenzflächenexperimente sind in Abbildung 8.20 zusammengefasst. Auf diese Weise ergibt sich ein guter Überblick hinsichtlich der relativen Lagen der Energiebänder und deren Versatz an den Grenzflächen. So liegt das Valenzband-Maximum von BiNiO energetisch über dem von TiO₂, während sich das Leitungsband-Minimum bei geringeren Energien befindet. Es ergibt sich ein Valenzband-Versatz von 1,60 eV, wodurch eine hohe Barriere für den Lochtransport von BiNiO zu TiO₂ entsteht. Im Leitungsband ergibt sich hingegen ein vergleichsweise geringer Energieunterschied von 0,40 eV. Aufgrund der hohen intrinsischen Dotierung von TiO₂, welche im vorliegenden Fall sogar zu einer Entartung des

Halbleiters führt, ist von einer relativ schmalen Raumladungszone auszugehen. Dies würde die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen durch die entstehende Barriere an der Grenzfläche erhöhen, wodurch wiederum die Injektion von Elektronen in das TiO_2 begünstigt wird [21]. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass TiO_2 prinzipiell als selektiver Elektronenleiter für BiNiO geeignet ist, auch wenn die Bandanpassung im Leitungsband nicht ideal ist.

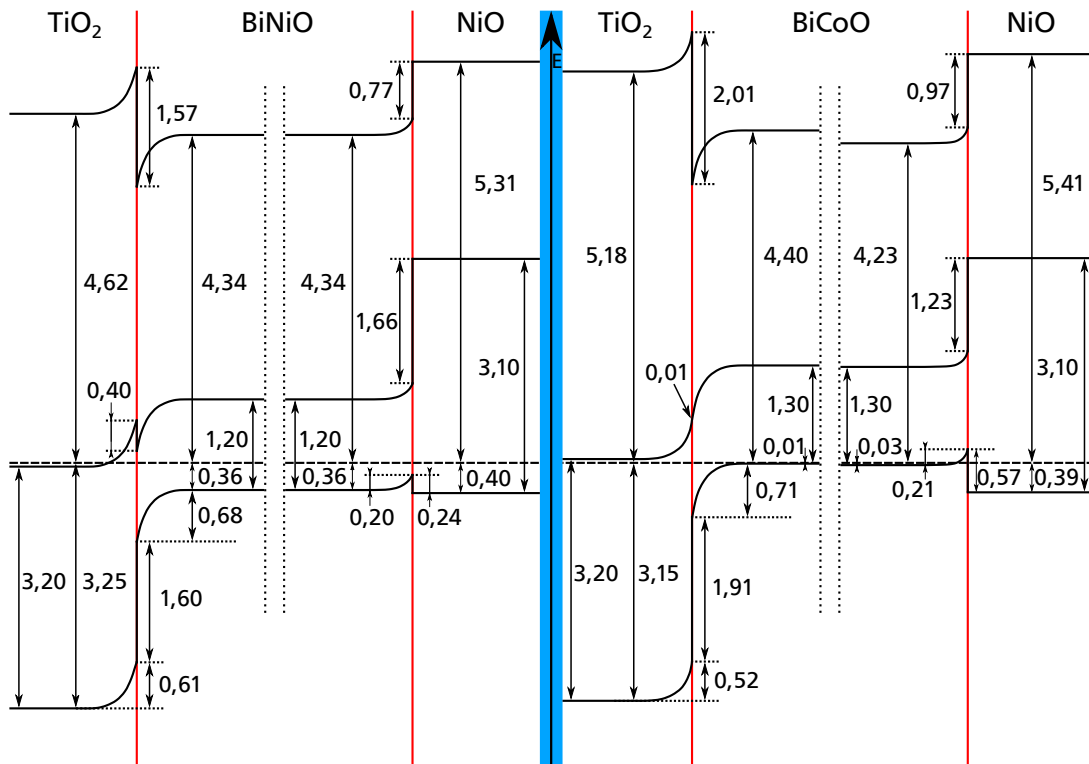


Abbildung 8.20: Banddiagramme der Grenzflächen von BiNiO und BiCoO jeweils zu TiO_2 und NiO . Alle Zahlenwerte sind in eV angegeben.

Wie erwartet ist ein gegensätzliches Verhalten der Anpassung an der BiNiO/NiO -Grenzfläche zu beobachten. So bildet sich ein Valenzband-Versatz von 0,24 eV aus, der für den Lochtransport in die NiO -Schicht einen nur geringen Widerstand darstellen sollte. Da es sich bei NiO jedoch um ein intrinsisch p-leitendes Material mit einer relativ großen Bandlücke handelt, entsteht in der Leitungsband-Anpassung zu BiNiO dagegen ein großer Energieunterschied von 1,66 eV. Damit ist NiO gut geeignet, um die Aufgabe als elektronenblockierende Schicht für BiNiO zu erfüllen.

In der rechten Hälfte von Abbildung 8.20 sind die Bandanpassungen für die $\text{TiO}_2/\text{BiCoO}/\text{NiO}$ -Schichtfolge gezeigt. Im Allgemeinen sind die energetischen Lagen der Bänder sehr ähnlich zu den zuvor beschriebenen Grenzflächen. So bildet sich am $\text{TiO}_2/\text{BiCoO}$ -Kontakt ein Valenzband-Versatz von 1,91 eV und am BiCoO/NiO -Kontakt ein Leitungsband-Versatz von 1,23 eV aus. Damit sind auch hier hinreichend hohe

Energiebarrieren für die jeweils zu blockierende Ladungsträgerspezies vorhanden. Hingegen ist im Leitungsband an der $\text{TiO}_2|\text{BiCoO}$ -Grenzfläche eine ideale Bandanpassung zu beobachten. Am Übergang zur NiO-Schicht ist im Valenzband eine Barriere für Löcher von 0,57 eV zu sehen. Dadurch, dass es jedoch an der Grenzfläche zu einer Entartung des BiCoO kommt, sollte sich diese Barriere auf ca. 0,39 eV verringern. Somit sollten TiO_2 und NiO auch im Falle von BiCoO als selektive Kontaktmaterialien geeignet sein. Im Vakuumniveau sind an allen vier Grenzflächen relativ große Energiedifferenzen zu beobachten. Dies lässt auf das Vorhandensein von starken Grenzflächendipolen schließen. Die Ursache hierfür könnte im Kontakt zwischen jeweils einem kristallinen und einem amorphen Material begründet liegen. Des Weiteren wird in Abbildung 8.20 noch einmal visuell verdeutlicht, dass es durch Kontakt zu TiO_2 und NiO ebenfalls möglich ist, die Lage des Fermi-Niveaus sowohl in BiNiO als auch in BiCoO zu beeinflussen. Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, dass die Grenzflächeneigenschaften im $\text{TiO}_2|\text{BiNiO}|\text{NiO}$ - bzw. $\text{TiO}_2|\text{BiCoO}|\text{NiO}$ -System vermutlich keinen limitierenden Faktor für die photovoltaische Funktionalität darstellen.

8.2.4 Grenzflächenexperimente von BiCoO auf ITO und RuO_2

Die beiden Grenzflächenexperimente, die im Folgenden beschrieben werden, wurden nicht vorrangig zur Bestimmung der Bandanpassung durchgeführt. Vielmehr sollte überprüft werden, ob es möglich ist, den Oxidationszustand von Cobalt in BiCoO an der Grenzfläche durch die Lage des Fermi-Niveaus im Substrat zu beeinflussen. Hierzu wurden ITO und RuO_2 als Materialien gewählt, da somit ein relativ hoher Unterschied im Fermi-Niveau gegeben ist. In zwei getrennten Experimenten wurden anschließend dünne BiCoO-Schichten auf das jeweilige Substrat aufgebracht und mittels PES charakterisiert. Die Depositionen erfolgten jeweils ungeheizt unter identischen Bedingungen. Es ist zu erwarten, dass ein niedrig liegendes Fermi-Niveau, wie es in RuO_2 der Fall ist, zu einer Begünstigung des höheren Oxidationszustandes führt, da Elektronen an das RuO_2 abgegeben werden können. Umgekehrt sollten bei Kontakt zu ITO durch das hoch liegende Fermi-Niveau eher Elektronen in die BiCoO-Schicht fließen, was zu einem niedrigeren Oxidationszustand führen kann. Wie bereits zuvor gezeigt, kann das Co $2p_{3/2}$ -Signal dazu verwendet werden, um die Anwesenheit von Co^{2+} - bzw. Co^{3+} -Ionen in BiCoO-Schichten zu bestimmen. Daher ist in Abbildung 8.21 eine Zusammenstellung der zugehörigen Spektren für die auf den verschiedenen Substraten aufgewachsenen BiCoO-Schichten gezeigt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Co $2p_{3/2}$ -Spektren der $\text{TiO}_2|\text{BiCoO}$ -Grenzfläche dargestellt.

Bei Verwendung eines RuO_2 -Substrates ist kein Signal des Satelliten zu beobachten, das für die Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen sprechen würde. Es wurde ausschließlich eine

Intensität im Bereich von 789 eV gemessen. Daher ist davon auszugehen, dass Cobalt beim Aufwachsen von BiCoO auf RuO₂ wie erwartet in einem Oxidationszustand von +III vorliegt.

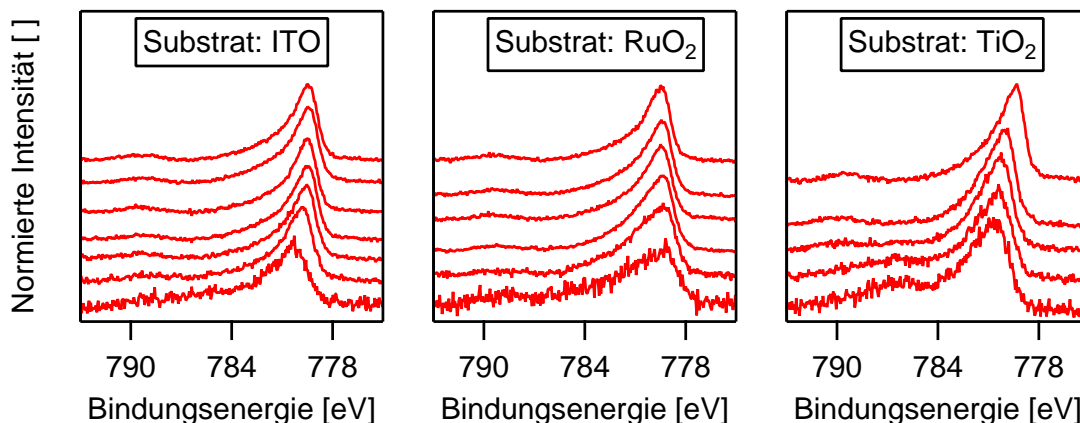


Abbildung 8.21: Zusammenstellung der Co 2p_{3/2}-Spektren von auf unterschiedlichen Substraten aufgewachsenen BiCoO-Schichten.

Im Vergleich dazu ist während des ITO|BiCoO-Grenzflächenexperimentes in den Spektren der ersten beiden Schichten ebenfalls ein geringes Signal im Bereich von 785 eV zu erkennen, was für die Anwesenheit von Co²⁺-Ionen spricht. Da auch eine Intensität im Bereich von 789 eV gemessen wird, kann die Präsenz von bivalentem Co an der Grenzfläche vermutet werden.

Auf der rechten Seite in Abbildung 8.21 sind die Co 2p_{3/2}-Spektren für BiCoO-Schichten zu sehen, die auf TiO₂ abgeschieden wurden. Hier ist ebenfalls ein Einfluss des Substrates deutlich erkennbar. Für die beiden ersten Depositionen ist ausschließlich ein Signal im Bereich von 785 eV zu beobachten. Erst nach der dritten Abscheidung entsteht der Satellit bei 789 eV, welcher mit zunehmender Schichtdicke an Intensität gewinnt, während bei 785 eV keine Intensität mehr gemessen wird. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass Co an der Grenzfläche durch die Lage des Fermi-Niveaus im TiO₂ zunächst in einem Oxidationszustand von +II vorliegt, während sich der +III-Zustand erst ausbilden kann, wenn die BiCoO-Schicht nicht mehr vom Einfluss des Substrates betroffen ist. Letzteres ist für alle drei untersuchten Grenzflächen zu beobachten. Sobald eine ausreichende Schichtdicke erreicht ist, wird ausschließlich die Anwesenheit von Co³⁺-Ionen beobachtet.

Zur Vollständigkeit sind die Bandanpassungen der ITO|BiCoO- und RuO₂|BiCoO-Grenzfläche in Abbildung 8.22 gezeigt. Für die Messungen mit ITO-Substrat ergibt sich für das ITO selbst eine Bandverbiegung von 1,26 eV, die somit mehr als doppelt so hoch ist wie im Falle des BiCoO|ITO-Grenzflächenexperiment, welches in Abschnitt 8.2.1 beschrieben wurde. Im BiCoO konnte hingegen keine Bandverbiegung beobachtet

werden, woraus sich ein Valenzband-Versatz von 1,78 eV ergibt.

Ausgehend von der Co 2p_{3/2}-Emission ist für die RuO₂|BiCoO-Grenzfläche ein ähnliches Verhalten zur umgekehrten Schichtfolge zu beobachten. An der Grenzfläche liegt das Fermi-Niveau auch hier innerhalb des Valenzbandes und schiebt sich für höhere Schichtdicken knapp über das Valenzband-Maximum. Dies hat eine Bandverbiegung von 0,15 eV zur Folge. Wie schon bei der BiCoO|RuO₂-Grenzfläche zu beobachten, ergeben sich Unterschiede im Verhalten der Bi- und Co-Emission. Im vorliegenden Fall bewegt sich die Bi 4f_{7/2}-Linie zu Beginn des Experimentes entgegengesetzt zur Co 2p_{3/2}-Emission. Für höhere Schichtdicken findet jedoch eine Angleichung der beiden Signale statt. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass es bei Kontakt zu RuO₂ zu einer Veränderung in der Beschaffenheit des BiCoO kommt. Da dies nur im Bereich von etwa 1 nm auftritt wären hier beispielsweise geringe Unterschiede in der elektronischen Struktur von BiCoO an der Grenzfläche denkbar.

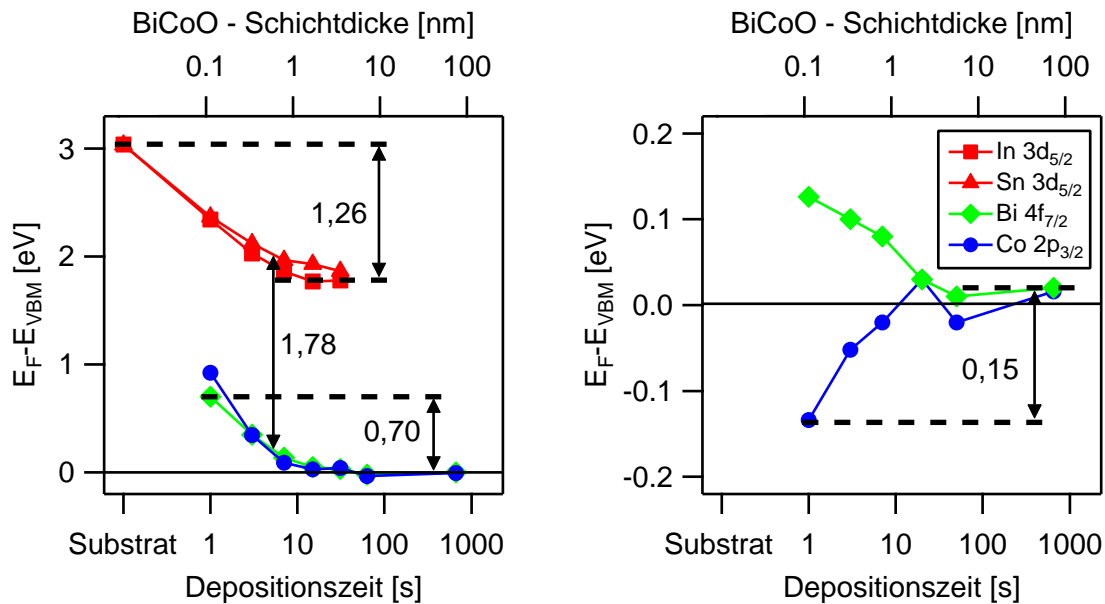


Abbildung 8.22: Bandanpassungen der ITO|BiCoO- (links) und RuO₂|BiCoO-Grenzfläche (rechts). Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

8.2.5 NiO-Grenzflächenexperimente

Zum Abschluss der Grenzflächenuntersuchungen sollen die Bandanpassungen von NiO zu den Kontaktmaterialien ITO und RuO₂ näher betrachtet werden. Hierzu wurden NiO-Schichten ungeheizt mit einem Sauerstoffgehalt im Prozessgas von 20 % auf Glas|ITO-Substrate abgeschieden. Das Kontaktmaterial wurde anschließend schrittweise aufgebracht und mittels PES charakterisiert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des NiO|ITO-Kontaktes sind auf der linken Seite in Abbildung 8.23 dargestellt. Für die ungestörte NiO-Schicht ist ein Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum von 0,35 eV zu beobachten. Durch Aufbringen von ITO wird eine Bandverbiegung von 0,75 eV induziert, wodurch das Fermi-Niveau an der Grenzfläche einen Wert von 1,10 eV relativ zum Valenzband-Maximum erreicht. Im ITO selbst ist hingegen keine Verschiebung des Fermi-Niveaus zu beobachten.

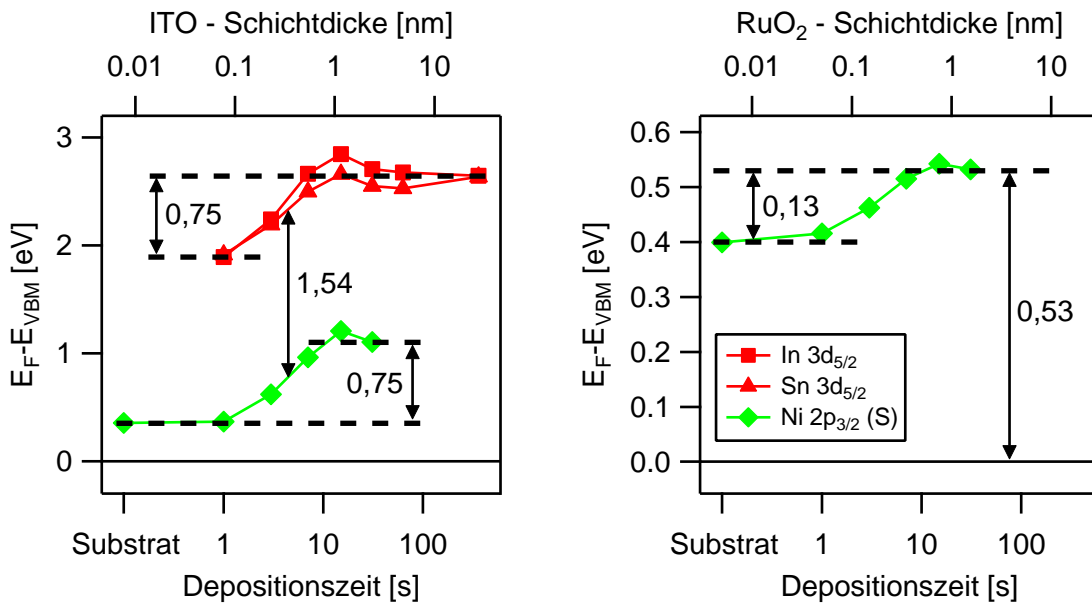


Abbildung 8.23: Bandanpassungen der NiO|ITO- (links) und NiO|RuO₂-Grenzfläche (rechts). Alle Zahlenwerte in den Diagrammen sind in eV angegeben.

Analog wurde ein Experiment mit RuO₂ als Kontaktmaterial durchgeführt. Der Ausgangswert der Differenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum liegt hier für NiO bei 0,40 eV. Durch Kontakt mit RuO₂ ist eine geringe Verbiegung des Valenzbandes von 0,13 eV weg vom Fermi-Niveau zu beobachten. Dies ist zunächst unerwartet, da ausgehend von den Werten der Austrittsarbeit (vergleiche Abbildung 8.25) ein Elektronenfluss von NiO hin zu RuO₂ als wahrscheinlich angesehen werden kann. Da hier das entgegengesetzte Verhalten gemessen wird, ergibt sich ein weiteres Indiz dafür, dass die durch UPS bestimmte Austrittsarbeit von RuO₂ einen unrealistisch hohen Wert annimmt. Als Ergebnis des Grenzflächen-Experiments kann also festgehalten werden, dass NiO in der Lage ist, Elektronen aus einer aufwachsenden RuO₂-Schicht aufzunehmen.

Die letzte Untersuchung beschäftigt sich mit dem Kontakt zwischen TiO₂ und NiO. Diese Grenzfläche wurde untersucht, um die Anpassung der beiden selektiven Kontaktmaterialien ohne Vorhandensein eines Absorbermaterials zu bestimmen. Hierzu wurde ein TiO₂-Substrat für ca. 12 h in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 400 °C geheizt, um es

von Kohlenstoff-Verunreinigungen zu befreien. Im Anschluss wurde NiO schrittweise aufgebracht und charakterisiert. Die Ergebnisse der Bandanpassung sind in Abbildung 8.24 dargestellt. Durch den Kontakt zum NiO verschiebt sich das Valenzband-Maximum im TiO₂ von anfangs 3,04 eV auf einen Wert von 2,10 eV, jeweils relativ zum Fermi-Niveau. Das NiO-Signal selbst erfährt eine Verschiebung von 0,80 eV. Somit kann davon ausgegangen werden, dass im NiO keine Bandverbiegung erzeugt wird, was auf eine hohe Defekt-Konzentration im Material hindeuten könnte.

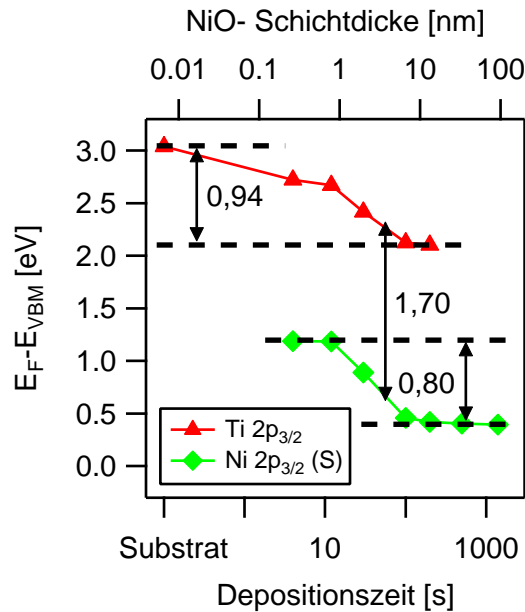


Abbildung 8.24: Bandanpassung der TiO₂|NiO-Grenzfläche. Alle Zahlenwerte im Diagramm sind in eV angegeben.

Eine Zusammenstellung der Banddiagramme, zugehörig zu den drei zuvor beschriebenen Experimenten, ist in Abbildung 8.25 zu sehen. Auf der linken Seite sind die Grenzflächen zwischen NiO und ITO bzw. RuO₂ gezeigt. Entgegen der Darstellung diente NiO jeweils als Substrat. An der NiO|ITO-Grenzfläche ergeben sich große Versätze von über 1 eV sowohl im Valenzband-Maximum als auch im Leitungsband-Minimum. Somit liegt keine gute Bandanpassung zwischen den beiden Materialien vor. Aufgrund der hohen Bandverbiegung im NiO ergibt sich ein nur sehr geringer Versatz von 0,11 eV im Vakuumniveau. Es ist also nicht von einem starken Grenzflächendipol auszugehen.

Am Kontakt zu RuO₂ ist mit 0,53 eV eine relativ große Schottky-Barriere für Löcher zu beobachten. Für eine Solarzelle mit NiO in der Funktion als selektiver Lochleiter wäre RuO₂ daher kein ideales Material zur Bildung eines Rückkontaktes. Wie zu sehen war es für beide Grenzflächen möglich, das Fermi-Niveau im NiO zu beeinflussen, jedoch jeweils hin zu höheren Energien relativ zum Valenzband-Maximum.

Das Banddiagramm der TiO₂|NiO-Grenzfläche ist auf der rechten Seite von Abbildung 8.25 gezeigt. Wie zu erwarten sind auch hier die Bänder nicht gut aneinander angepasst.

Mit den großen Versätzen in Valenz- und Leitungsband von 1,70 bzw. 1,60 eV bietet diese Materialkombination jedoch ausreichend Spielraum, um eine Photospannung, die in einem dazwischen platzierten Absorbermaterial erzeugt wird, aufzunehmen.

Im Allgemeinen ist zu beobachten, dass durch Aufbringen von NiO in allen verwendeten Substraten eine Bandverbiegung beobachtet werden konnte. Hingegen erscheint eine Veränderung der NiO-Bänder selbst unwahrscheinlich. Eine Bandverbiegung im NiO kam nur zu Stande, wenn dieses selbst als Substrat diente. Im Falle der NiO|ITO-Grenzfläche konnte dann jedoch keine Verbiegung der ITO-Bänder beobachtet werden.

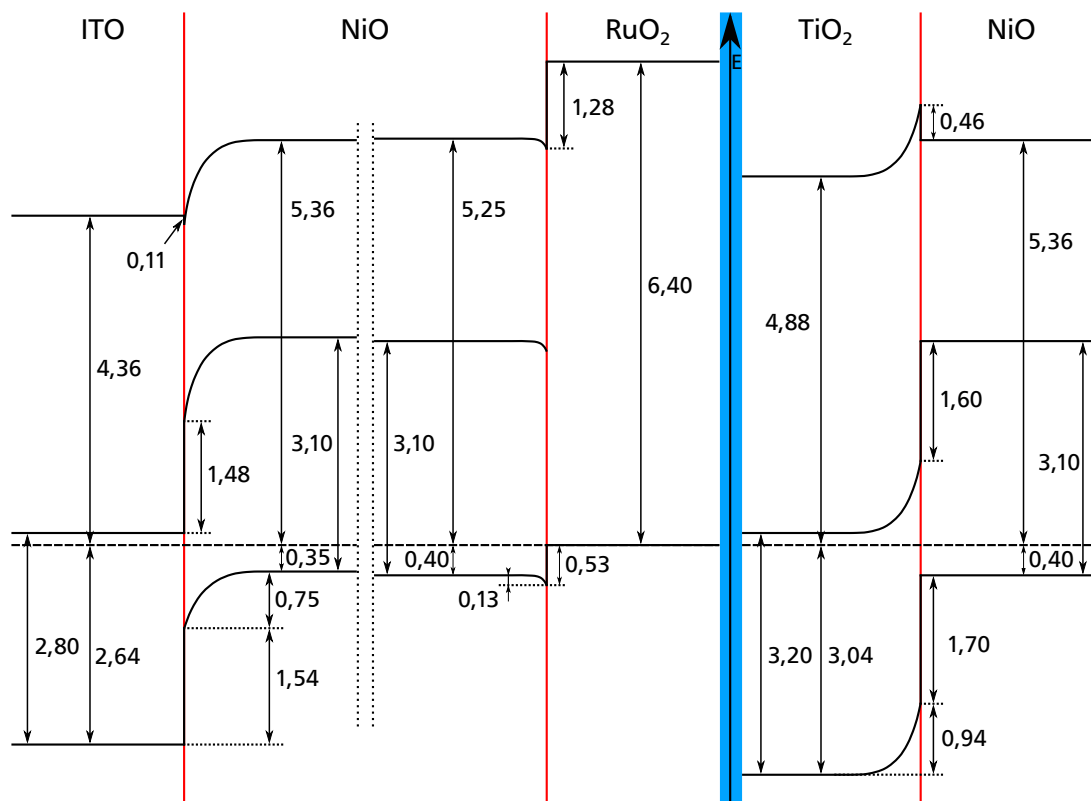


Abbildung 8.25: Banddiagramme der NiO|ITO- und NiO|RuO₂-Grenzfläche (linke Seite) sowie das Banddiagramm der TiO₂|NiO-Grenzfläche (rechte Seite). Alle Zahlenwerte sind in eV angegeben.

8.2.6 Zusammenfassung der Grenzflächenexperimente

Durch das Aufbringen von ITO bzw. RuO₂ konnte zunächst bestätigt werden, dass es prinzipiell möglich, ist die Lage des Fermi-Niveaus an den Grenzflächen zu Bi₂O₃, Bi-NiO sowie BiCoO zu beeinflussen. Infolgedessen wurden Verbiegungen des Valenzbandes von bis zu ca. 0,5 eV weg vom Fermi-Niveau beobachtet. In die entgegengesetzte

Richtung wurden Bandverbiegungen im Bereich von 0,2 eV gemessen. Im Falle von BiCoO führte der Kontakt zu RuO₂ sogar zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus in das Valenzband. Auch wenn die Bandanpassungen nicht optimal sind, würden sich ITO und RuO₂ theoretisch als Kontaktmaterialien in einem simplen Solarzellen-Aufbau mit einem Bi-haltigen Absorber eignen, insofern das Absorbermaterial selbst eine nicht zu hohe Leitfähigkeit besitzt, um das Bauteil kurzzuschließen.

Für die beiden Mischoxide wurden die Grenzflächen zu TiO₂ und NiO ebenfalls untersucht. Daraus ergab sich, dass die Grenzflächen zu TiO₂ eine gute Bandanpassung im Leitungsband aufweisen und der hoher Versatz im Valenzband gleichzeitig den Lochtransport über die Grenzfläche unterdrücken könnte. Umgekehrt kann die Grenzfläche zu NiO dem Elektronentransport im Leitungsband entgegenwirken und Löcher aus dem Valenzband der potentiellen Absorbermaterialien aufnehmen. Sowohl TiO₂ als auch NiO eignen sich daher gut als selektive Kontaktmaterialien für die beiden Mischoxide BiNiO und BiCoO.

Durch Aufbringen von RuO₂ oder NiO wurde für BiCoO eine Lage des Fermi-Niveaus innerhalb des Valenzbandes gemessen. Um eine solche Situation zu erzeugen, wären sehr hohe Ladungsträgerkonzentrationen nötig, die vor allem von einem Halbleiter wie NiO nicht zur Verfügung gestellt werden können. Daher wäre eine mögliche Erklärung, dass die Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau für BiCoO generell unterschätzt wird. In Abhängigkeit des Verlaufs der Zustandsdichte an der Bandkante wird ein solches Problem auch für andere Materialien wie z. B. ITO beobachtet [287].

Des Weiteren wurde das Aufwuchsverhalten von BiCoO auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Lage des Fermi-Niveaus im Substrat und dem Oxidationszustand der aufwachsenden Schicht an der Grenzfläche beobachtet werden. So wurde für ein tief liegendes Fermi-Niveau, wie es in RuO₂ der Fall ist, ausschließlich die Anwesenheit von Co³⁺-Ionen festgestellt. Für hoch dotierte n-Halbleiter wie beispielsweise ITO wurde ebenfalls ein Signal von Co²⁺-Ionen gemessen. Bei Verwendung eines TiO₂-Substrats wurde an der Grenzfläche sogar vornehmlich die Anwesenheit Co²⁺-Ionen beobachtet. Nach der Abscheidung von insgesamt dickeren Schichten neutralisiert sich jedoch der Einfluss des Substrates, wodurch in allen drei Fällen eine BiCoO-Schicht mit Co in der Oxidationsstufe von +III aufwächst.

Zum Abschluss wurden weitere Grenzflächenexperimente mit Beteiligung von NiO durchgeführt. Das Verhalten dieses Materials ist deshalb interessant, da es sowohl als Ausgangsmaterial für BiNiO als auch als selektives Kontaktmaterial für den Lochtransport dienen kann. Durch Aufbringen von ITO konnte in NiO eine sehr hohe Bandverbiegung von 1,11 eV erzeugt werden. Auch bei Kontakt zu RuO₂ wurde eine Verbiegung des Valenzbandes gemessen, jedoch entgegen der Erwartung ebenfalls weg vom Fermi-Niveau. Daher kann NiO hier als das oxidierendere Material angesehen werden, wodurch es ebenfalls in der Lage ist, eine Bandverbiegung von ca. 1 eV an der Grenzfläche

zu einer TiO_2 -Schicht zu erzeugen.

Im Allgemeinen wurden bei den Grenzflächenexperimenten zwischen den Mischoxiden und den verschiedenen Kontaktmaterialien hohe Versätze im Vakuumniveau beobachtet. Dies lässt auf starke Dipole an den Grenzflächen schließen, welche durch den Kontakt zwischen amorphen und kristallinen Materialien erklärt werden könnten. Auf die strukturellen Eigenschaften der Bi-haltigen Oxide soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

8.3 Strukturbestimmung

Bereits durch die Messung der Valenzband-Struktur von dünnen Bi_2O_3 -Schichten mittels XPS wurde deutlich, dass es höchstwahrscheinlich zu einem Phasenübergang durch eine stärkere Präsenz von Sauerstoff während der Abscheidung kommt. Dies wurde aus Veränderungen in der Form des Valenzband-Signals geschlossen. Mit Hilfe von XRD-Messungen soll diese Vermutung nun überprüft werden. Hierzu wurden Proben ungeheizt sowie geheizt bei verschiedenen Sauerstoff-Anteilen im Prozessgas hergestellt und charakterisiert. Die resultierenden Diffraktogramme sind in Abbildung 8.26 dargestellt.

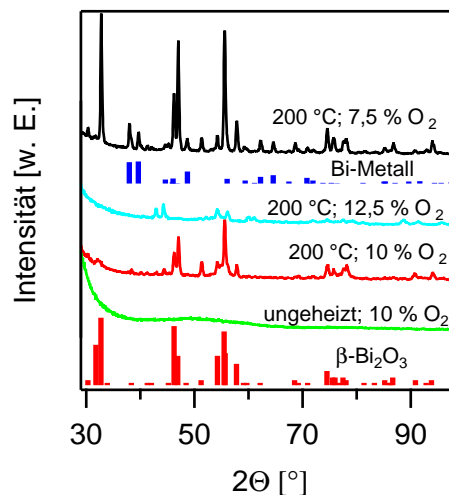


Abbildung 8.26: Röntgendiffraktogramme von Bi_2O_3 -Proben, abgeschieden mit unterschiedlichen Depositions-Parametern. Ungeheizte und geheizte Schichten wurden bei verschiedenen Sauerstoff-Anteilen des Prozessgases hergestellt und charakterisiert. Zusätzlich sind die für Pulverproben zu erwartenden Reflexe für $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sowie für metallisches Bismut gezeigt.

Für die ungeheizt abgeschiedene Probe konnten keine scharfen Reflexe beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, dass es ohne Zufuhr von thermischer Energie zum Aufwachsen einer amorphen Schicht kommt. Bei einer Abscheide-Temperatur von

200 °C und einem Sauerstoff-Anteil von 10 % sind hingegen sehr deutliche Reflexe im zugehörigen Diffraktogramm zu erkennen. Deren Beugungswinkel sind in guter Übereinstimmung zu der Messung an einer Pulverprobe der β - Bi_2O_3 Phase, welche in Abbildung 8.26 als Säulendiagramm in rot dargestellt ist [PDF 27-50]. Es sind jedoch auch Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen zwischen Probe und Referenz zu erkennen, was auf eine Texturierung der charakterisierten Schicht schließen lässt. Ein solches Aufwuchsverhalten ist häufig für dünne Oxid-Schichten, die mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, zu beobachten [288–290].

Eine Erhöhung des Sauerstoff-Gehalts führt zu einer deutlichen Änderung der Lage sowie Intensität der beobachteten Reflexe. Dies lässt auf einen Phasenübergang oder zumindest auf eine deutliche Änderung der Texturierung schließen.

Bei der Messung an der Probe, welche bei einem Sauerstoff-Anteil im Prozessgas von 7,5 % hergestellt wurde, ist die Entstehung von zusätzlichen Reflexen zu beobachten. Deren Ursprung kann auf eine metallische Bi-Phase zurückgeführt werden. Die Reflexpositionen und Intensitätsverhältnisse einer Bi-Pulverprobe sind als Referenz in Form eines Balkendiagramms in Abbildung 8.26 dargestellt [PDF 00-005-0519]. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass trotz der deutlichen Anwesenheit eines metallischen Anteils in der Probe keine Fermi-Kante in der XPS beobachtet wurde. Daher ist darauf zu schließen, dass es sich nur um vereinzelte metallische Bi-Partikel handelt, die nicht elektrisch leitend miteinander verbunden sind. Ein Sauerstoff-Anteil im Prozessgas von 7,5 % ist also vermutlich nahe am minimalen Wert, der nötig ist, um vollständig oxidiertes Bi_2O_3 zu erhalten.

In der Literatur beschriebene BiNiO_3 - und BiCoO_3 -Proben wurden bei hohen Drücken und Temperaturen hergestellt, wodurch ein kristallines Material erhalten werden konnte [127, 128, 131, 133, 261]. Zur Herstellung von dünnen Schichten ist dies jedoch so nicht zu realisieren. Bei der Deposition können jedoch, in Abhängigkeit der Materialkombination von Substrat und Schicht, Verspannungen im niedrigen GPa-Bereich entstehen [291]. Daher sollte überprüft werden, ob es möglich ist, BiNiO - bzw. BiCoO -Schichten auf einem Glassubstrat in kristalliner Form abzuscheiden.

Um Informationen über die Struktur der Mischoxide zu erhalten, wurden ebenfalls XRD-Messungen an jeweils drei Proben durchgeführt. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 8.27 gezeigt, wobei die Diffraktogramme der BiNiO -Schichten auf der linken Seite zu sehen sind. Proben, die bei 300 bzw. 400 °C und einem Sauerstoff-Gehalt von 20 % abgeschieden wurden, zeigen keinerlei Reflexe, weshalb von einem amorphen Aufwachsen des Materials auszugehen ist. Eine weitere Probe wurde ungeheizt abgeschieden und anschließend bei 400 °C für eine Stunde geheizt. Im zugehörigen Diffraktogramm ist jedoch lediglich die Andeutung eines Signals zu erkennen, das mit der Lage des 111-Reflexes einer BiNiO_3 -Pulverprobe [PDF 04-006-0240] übereinstimmt. Daher kann auch diese Probe als amorph angesehen werden.

Ein sehr ähnliches Verhalten konnte für die BiCoO-Schichten, deren zugehörige XRD-Messungen in Abbildung 8.27 auf der rechten Seite dargestellt sind, beobachtet werden. In diesem Fall zeigen Proben, die ungeheizt oder bei 300 °C abgeschieden wurden, keine Reflexe. Für die BiCoO-Schichten, die bei 400 °C abgeschieden wurden, kann wiederum ein geringes Signal beobachtet werden, welches den Reflexen einer Co_3O_4 -Pulverprobe zugeordnet werden könnte [PDF 80-1537]. Dies könnte als Indiz für die beginnende Separation einer Co_3O_4 -Phase bei erhöhten Temperaturen angesehen werden, was in Übereinstimmung mit der Literatur ist [133]. Jedoch ist auch hier die Intensität der Reflexe zu gering, um verlässliche Aussagen zu treffen oder auch nur von einer teilkristallinen Schicht zu sprechen. Zusammenfassend kann daher festgehalten werden, dass vermutlich alle Proben der Mischoxide in einer amorphen Phase vorliegen.

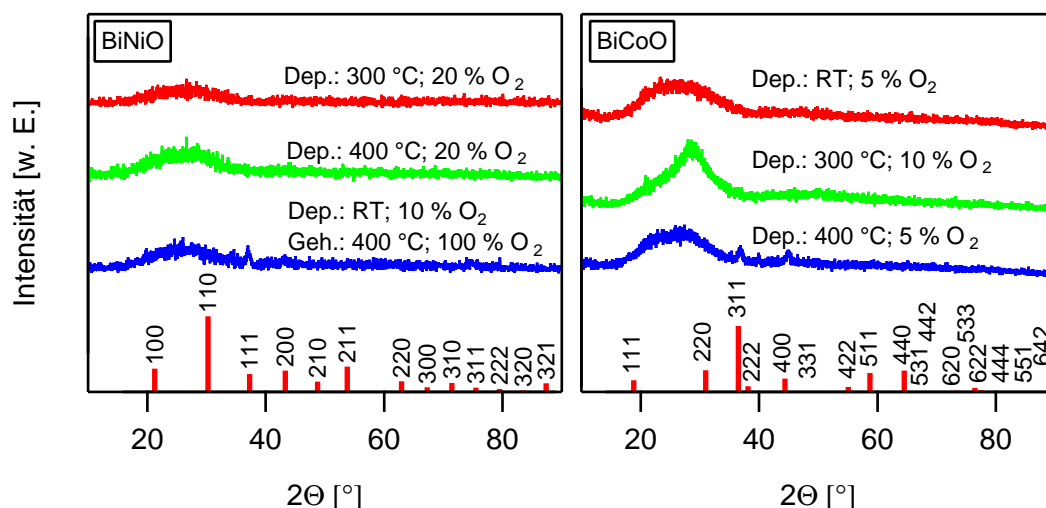


Abbildung 8.27: Ergebnisse der XRD-Messungen an BiNiO- (links) und BiCoO-Schichten (rechts). Im Unteren Teil der Auftragungen sind die Reflexpositionen sowie die relativen Intensitäten inklusive der zugehörigen Indizes von BiNiO_3 - und Co_3O_4 -Pulverproben in Form von Balkendiagrammen dargestellt.

8.4 Bandlückenbestimmung

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob sich ein Material als Absorber für photovoltaische Anwendungen eignet, ist die Größe dessen Bandlücke ein entscheidendes Kriterium. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich daher mit den Ergebnissen der Transmissions-Messungen an dünnen Bi_2O_3 -, BiNiO- sowie BiCoO-Schichten und ist ebenfalls nach dieser Reihenfolge gegliedert.

Alle charakterisierten Proben wurden auf Glassubstraten abgeschieden, um den Ein-

fluss von weiteren Schichten, wie z. B. einem TCO, zu vermeiden. Sofern Werte für die Bandlücke der Materialien angegeben sind, wurden diese aus Tauc-Plots für direkte Übergänge erhalten. Um eine gewisse Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden alle zugehörigen Auftragungen in einem y-Achsenbereich zwischen 0 und $3 \times 10^9 \text{ (eV/cm)}^2$ ausgewertet.

8.4.1 Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von Bi_2O_3

Bei der vorangegangenen XPS- und XRD-Charakterisierung der Bi_2O_3 -Proben konnten Abhängigkeiten der Schichteigenschaften von den Depositionsbedingungen festgestellt werden. Daher soll nun überprüft werden, ob ebenfalls eine Auswirkung auf die optischen Eigenschaften, insbesondere die Größe der Bandlücke, zu beobachten ist. Da simultan zu den Abscheidungen auf Glas|ITO-Substraten auch Proben auf zuvor unbeschichteten Glassubstraten hergestellt wurden, konnten diese zur Durchführung von Transmissions-Messungen verwendet werden.

Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 8.28 zusammengefasst. Im oberen Teil ist zunächst die Transmission der Proben in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einestrahlten Lichtes zu sehen. Bereits hier lassen sich einige Unterschiede im Verhalten der einzelnen Proben erkennen. Die Schicht, die bei einem Sauerstoff-Gehalt von 7,5 % abgeschieden wurde, weist über den gesamten Messbereich eine sehr niedrige Transmission auf. Dies ist so auch zu erwarten, da diese in der XRD metallische Anteile zeigte, wodurch es über weite Teile des Spektrums zur Absorption kommen muss.

Auch 8 % Sauerstoff-Gehalt im Prozessgas sind möglicherweise noch nicht ausreichend, um eine vollständige Oxidation des Bismuts zu gewährleisten. Dies lässt sich anhand des ebenfalls abweichenden Verhaltens des in orange dargestellten Spektrums vermuten. Auch dieses zeigt eine deutlich niedrigere Transmission im Vergleich zu den Proben, die mit mehr Sauerstoff abgeschieden wurden. Auch ist die Abwesenheit der Oszillationen im höheren Wellenlängenbereich sowohl für die 7,5 %- als auch für die 8 %-Probe auffällig. Dies lässt ebenfalls auf eine inhomogene Schicht schließen, was vermutlich durch die Anwesenheit einer metallischen Phase bedingt ist.

Die übrigen Proben zeigen recht ähnliche Verläufe der Transmission mit zunehmender Wellenlänge. Es ist jedoch zu beachten, dass Unterschiede in der Schichtdicke in dieser Auftragung nicht berücksichtigt wurden. In den berechneten Absorptionskoeffizienten, die auf der linken Seite unten in Abbildung 8.28 in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen sind, ist dies jedoch der Fall. Hier zeigt sich eine deutliche Tendenz zu geringeren Bandlücken mit steigendem Sauerstoff-Anteil im Prozessgas.

Noch deutlicher wird dies im Tauc-Plot für direkte Übergänge, bei dem der Absorptionskoeffizient mit der Energie des Lichtes multipliziert und anschließend quadriert wird.

Dieser ist unten rechts in Abbildung 8.28 dargestellt. Proben, die bei einem Sauerstoff-Gehalt von 10 % ungeheizt abgeschieden wurden, zeigen eine Bandlücke im Bereich von 3 eV. Wie bereits beschrieben führt die Zugabe von thermischer Energie während der Deposition zur Entstehung von kristallinem Bi_2O_3 . Für die zugehörigen Schichten ist hier nun auch eine Reduzierung der Bandlücke um ca. 0,5 eV zu beobachten. Im Tauc-Plot sind insgesamt vier Messungen in rot dargestellt, die jeweils bei 10 % Sauerstoff und 200 °C abgeschieden wurden. Der Unterschied liegt hierbei im verwendeten Target-Substrat-Abstand, welcher jedoch keinen erwähnenswerten Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Schichten besitzt.

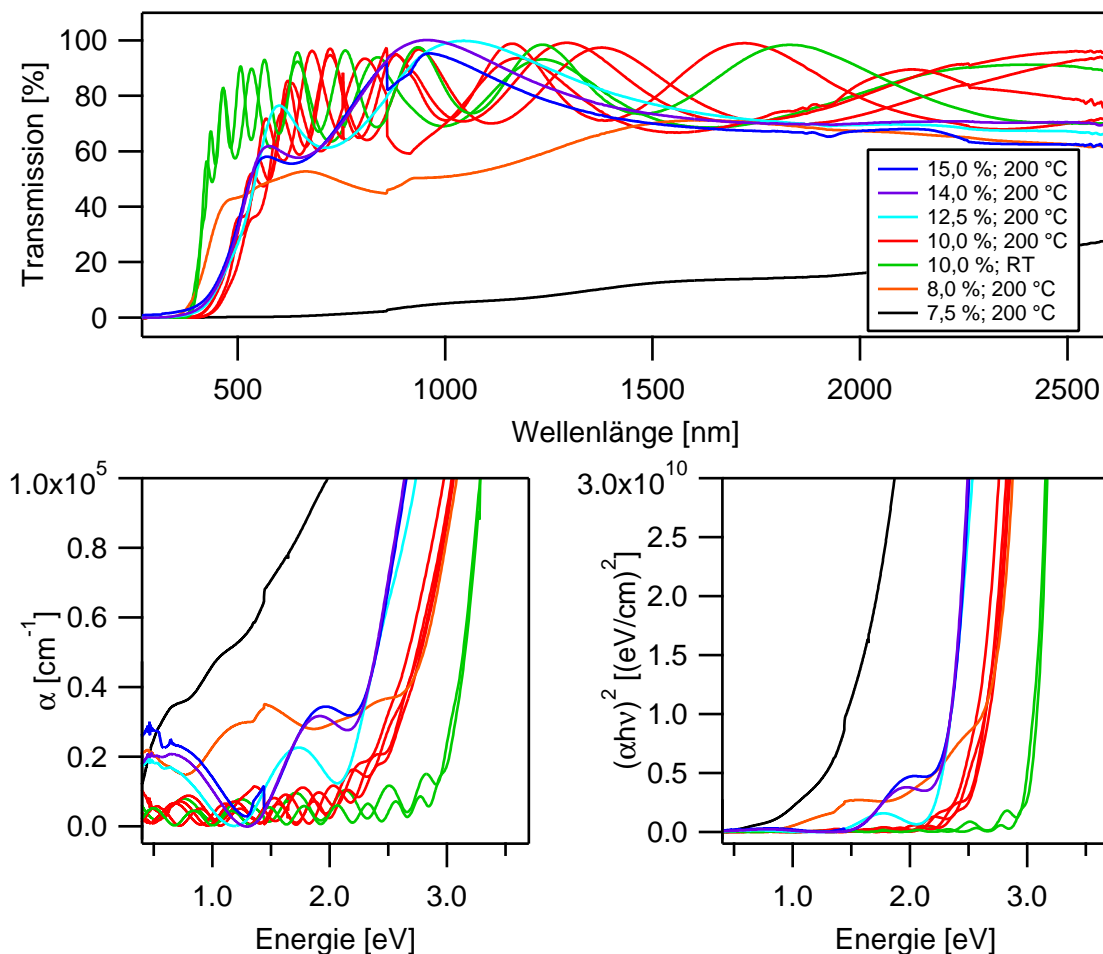


Abbildung 8.28: Zusammenstellung der Ergebnisse von optischen Messungen an dünnen Bi_2O_3 -Schichten. In der oberen Hälfte ist die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Proben mit unterschiedlichen Depositions-Bedingungen gezeigt. Die daraus berechneten Absorptionskoeffizienten, sowie ein Tauc-Plot für direkte Übergänge sind unten links bzw. rechts in Abhängigkeit von der Energie dargestellt. Die Legende ist für alle drei Teilbereiche der Abbildung gültig.

Mit weiterer Erhöhung des Sauerstoff-Anteils im Prozessgas auf 12,5, 14 bzw. 15 % ist eine weitere Reduzierung der Bandlücke verbunden. Dies liegt mit großer Wahr-

scheinlichkeit an der bereits beschriebenen Änderung der Phase durch die Variation der Depositions-Bedingungen. Für die erhaltenen Schichten werden Bandlücken von ca. 2,3 eV beobachtet.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich für alle voll oxidierten Bi_2O_3 -Schichten ein starker Abfall der Transmission bei Erreichen der Bandlücke zeigt, was sich auch im deutlichen linearen Bereich im Tauc-Plot widerspiegelt. Daher ist von einem direkten optischen Übergang für Bi_2O_3 auszugehen. Des Weiteren bieten der Sauerstoff-Gehalt im Prozessgas sowie die Substrat-Temperatur Parameter, um die Bandlücke zwischen 2,3 und 3,1 eV zu variieren. Sowohl Art als auch Größe des optischen Übergangs sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [107]. Dieser Energiebereich liegt zunächst zu hoch, um Bi_2O_3 als Absorber für Solarzellen mit nur einem optischen Übergang zu verwenden. Jedoch benötigen sogenannte Tandem- oder Tripel-Solarzellen auch Halbleiter mit Bandlücken im Bereich von 2 eV, um einen möglichst großen Bereich des Sonnenspektrums zu nutzen [43]. Auch für photokatalytische Ansätze werden Materialien mit großer Bandlücke benötigt, um ausreichend hohe Spannungen zur Aufspaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff erzeugen zu können [292]. Diesbezüglich kann Bi_2O_3 als ein interessantes Material angesehen werden, für das eine detailliertere Untersuchung der Materialeigenschaften sinnvoll ist.

Nichts desto weniger wurde im weiteren Verlauf der Arbeit ebenfalls versucht die Bandlücke von Bi_2O_3 zu verringern. Der Ansatz hierzu bestand darin ein weiteres Kation einzubringen, um dadurch die elektronische Struktur des Materials zu verändern. Im Weiteren sollen daher die Ergebnisse der Bandlückenbestimmung des BiNiO - bzw. BiCoO -Mischsystems betrachtet werden.

8.4.2 Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von BiNiO

Der Literatur kann entnommen werden, dass BiNiO_3 über eine Bandlücke im Bereich von 1,2 eV verfügt [131]. Wie bereits erwähnt handelt es sich dabei jedoch um kristalline Festkörper. Berichte über dünne Schichten bestehend aus dem Mischoxid sind bislang nicht verfügbar. Wie in Abschnitt 8.3 gezeigt handelt es sich bei den vorliegenden Proben um amorphe Schichten, deren Bandlückenbestimmung im Folgenden beschrieben werden soll.

Wie zuvor für Bi_2O_3 ist eine analoge Zusammenstellung der optischen Messungen an BiNiO -Proben in Abbildung 8.29 gezeigt. Anhand der Legende im oberen Teil der Darstellung ist zu erkennen, dass die Messungen nicht nach den Abscheidebedingungen, sondern nach dem Kationen-Verhältnis der Schichten geordnet sind. Zunächst fällt auf, dass sich die durch die Variation der Zusammensetzung starke Veränderungen im Transmissions-Verhalten der Schichten ergeben. So zeigen reine Bi_2O_3 - und NiO -Proben

eine hohe Transmission über weite Teile des Wellenlängenspektrums und besitzen Absorptionskanten im Bereich unterhalb von 500 nm.

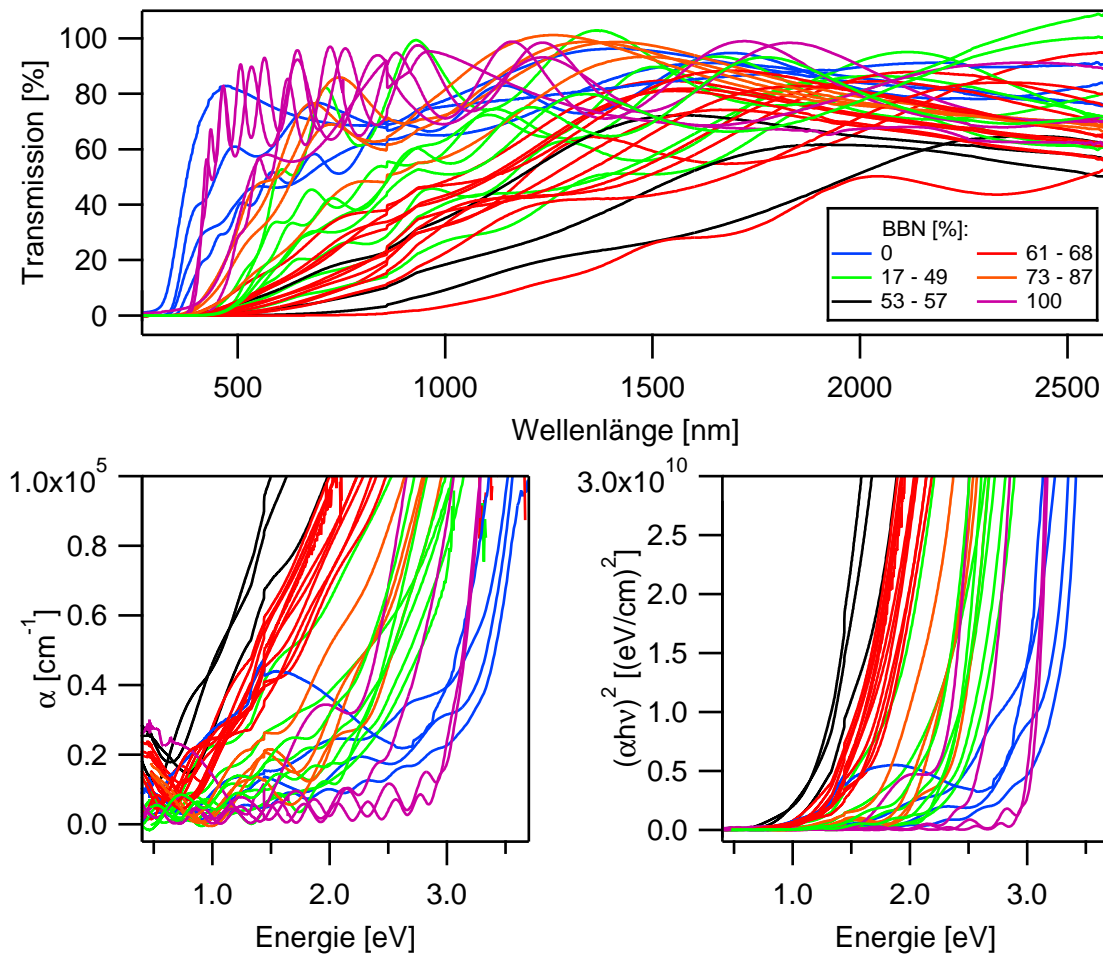


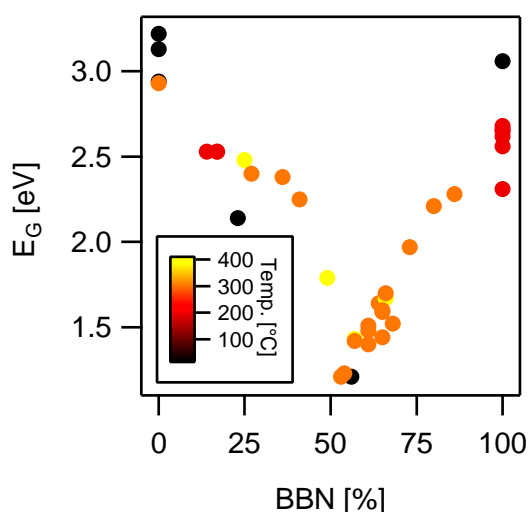
Abbildung 8.29: Zusammenstellung der Ergebnisse von optischen Messungen an dünnen BiNiO-Schichten. In der oberen Hälfte ist die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Proben mit unterschiedlichen Kationen-Verhältnissen gezeigt. Die daraus berechneten Absorptionskoeffizienten sowie ein Tauc-Plot für direkte Übergänge sind unten links bzw. rechts in Abhängigkeit von der Energie dargestellt. Die Legende ist für alle drei Teilbereiche der Abbildung gültig.

Die Mischoxide weisen hingegen bereits eine deutliche Absorption bei wesentlich höheren Wellenlängen auf, besitzen jedoch auch insgesamt einen relativ flachen Kurvenverlauf, wodurch sich eine geringere Transmission über große Spektralbereiche ergibt. Dies könnte entweder auf eine indirekte Bandlücke zurückzuführen sein oder auf den amorphen Charakter der Schichten, welcher mit einer relativ hohen Defektdichte des Materials verbunden sein könnte. Da Proben mit einer Dicke von wenigen 100 nm bereits eine starke Absorption aufweisen und sich als schwarze Schichten darstellen, ist eher von Zweiterem auszugehen. Defektzustände nahe der Bandkanten werden als Urbach-Zustände bezeichnet und können, gerade in amorphen Materialien, eine Ursa-

che für eine Aufweichung der Absorptionskante darstellen [293–295].

Die berechneten Absorptionskoeffizienten sind erneut auf der unteren linken Seite in Abbildung 8.29 gezeigt. Hier wird nun sehr deutlich, dass für Proben mit einem BBN-Verhältnis von 53 bis 57 % die Absorption bei wesentlich geringeren Energien einsetzt als für die übrigen Schichten. Ausgehend hiervon sorgen sowohl steigende als auch sinkende Bi-Anteile für eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien. Tauc-Plots für direkte und indirekte Übergänge führen nicht zu einer eindeutigen Aussage über den Charakter der Bandlücke, da sich für beide Auftragungen lineare Bereiche ergeben. Der hohe Absorptionskoeffizient, der sich bis zu einer Größenordnung von 10^5 cm^{-1} erstreckt, spricht jedoch eher für das Vorhandensein einer direkten Bandlücke [296]. Sollten beide Arten von Übergängen möglich sein, dann ist für dünne Schichten, aufgrund der geringen Weglänge des Lichtes, eine Dominanz des direkten Übergangs zu erwarten. Aus diesen Gründen ist in Abbildung 8.29 der Tauc-Plot für direkte Bandlücken auf der unteren rechten Seite dargestellt.

Die Energien der elektronischen Übergänge der jeweiligen Proben erstrecken sich über einen Bereich von in etwa 1,2 bis 3,3 eV. Durch lineare Extrapolation der Messergebnisse wurden Zahlenwerte für die Größe der Bandlücke in Abhängigkeit des Kationen-Verhältnisses der Schichten erhalten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese in einem separaten Diagramm in Abbildung 8.30 aufgetragen. Hier ist nun deutlich zu erkennen, dass die beiden Ausgangsmaterialien mit Werten höher als 3 eV die größten Bandlücken aufweisen. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt besteht dabei für Bi_2O_3 eine Abhängigkeit von den Depositions-Bedingungen, was die Streuung der Werte bei einem BBN-Verhältnis von 100 % erklärt. Eine Abhängigkeit von der verwendeten Substrat-Temperatur in Bezug auf die Größe der Bandlücke ist nicht zu beobachten.



Ausgehend von reinem NiO nimmt die Größe der Bandlücke mit der Zugabe von Bi zunächst deutlich ab und erreicht bei einem BBN-Wert von ca. 53 % ein Minimum von 1,2 eV. Eine weitere Erhöhung des Bi-Anteils ist hingegen mit einem erneuten Anstieg der Bandlückenenergie hin zum Wert für reines Bi_2O_3 verbunden. Der Effekt, dass ein Mischsystem über eine geringere Bandlücke verfügt als die beiden Ausgangsmaterialien, ist bekannt und wird als sogenanntes *bowing* bezeichnet [19, 297]. Dennoch ist es bemerkenswert, dass durch die Mischung zweier transparenter Materialien mit Bandlücken von bis zu 3,3 eV hoch absorbierende Schichten erhalten werden können. Mögliche Ursachen für ein solches Verhalten werden in Kapitel 10 diskutiert.

8.4.3 Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von BiCoO

Wie zuvor für Bi_2O_3 und BiNiO wurden auch Transmissions-Messungen an dünnen BiCoO-Schichten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.31 zusammengefasst. Zur verbesserten Darstellung sind die Spektren nach ihrem Erscheinungsbild geordnet und gruppenweise in Hunderterschritten entlang der Transmissions-Achse verschoben.

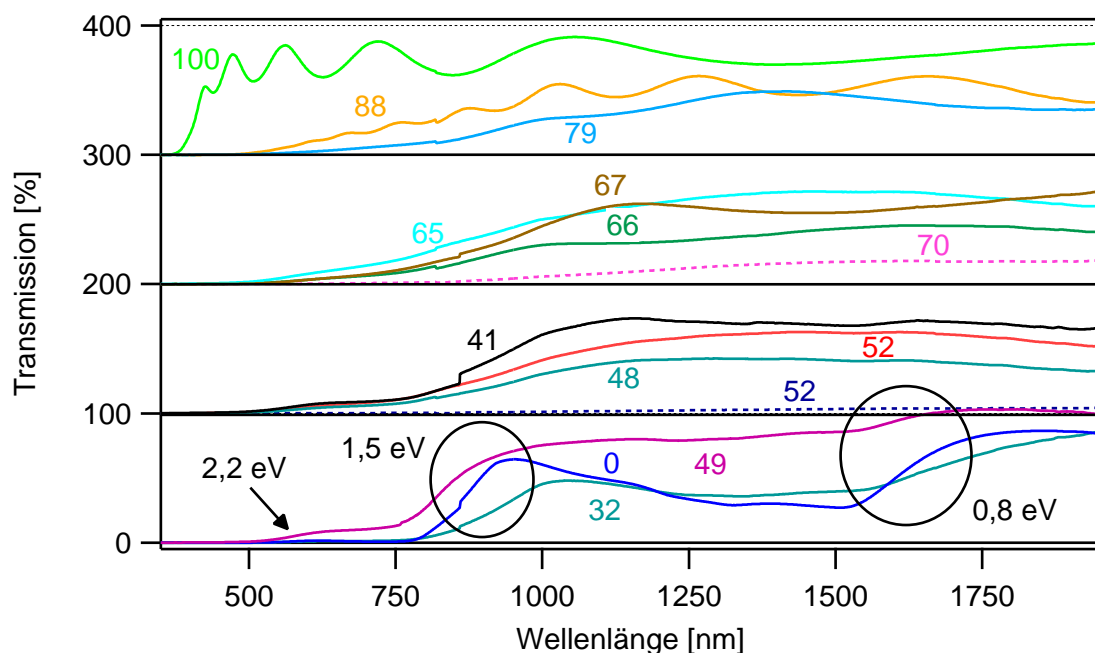


Abbildung 8.31: Darstellung der Transmissions-Messungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge für dünne BiCoO-Schichten. Die Spektren sind nach ihrem Kationen-Verhältnis bzw. Erscheinungsbild geordnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Spektren gruppenweise in Hunderterschritten entlang der Transmissions-Achse gestaffelt. Die angegebenen Zahlenwerte stellen den jeweiligen BBC-Wert der zugehörigen Schicht in Prozent dar. Des Weiteren sind die elektronischen Übergänge für reines Co_3O_4 angegeben.

Im unteren Viertel des Diagramms sind die Messungen an einer reinen Co_3O_4 -Probe sowie einer Co-reichen Probe mit einem BBC-Wert von 32 % gezeigt. Des Weiteren ist das Spektrum einer Probe mit einem Kationen-Verhältnis von 49 % aufgetragen. Die Messung an reinem Co_3O_4 deutet auf das Vorhandensein von drei elektronischen Übergängen hin. Diese wurden ebenfalls im Diagramm hervorgehoben und befinden sich bei in etwa 0,8, 1,5 und 2,2 eV, was in guter Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur ist [122, 126, 298]. Die beiden Co-reichen Proben zeigen dabei deutliche Übergänge in allen drei Bereichen, während die Probe mit einem BBC-Wert von 49 % einen nur schwach ausgeprägten Abfall der Transmission im Bereich der 0,8 eV-Bandlücke aufweist. Des Weiteren fällt auf, dass für diese Schicht bei höheren Wellenlängen eine Transmission von knapp über 100 % gemessen wird. Dies ist vermutlich auf eine etwas ungenaue Justierung der Probe oder auf die Vernachlässigung des Einflusses der Reflexion zurückzuführen.

Im nächsten Bereich in Abbildung 8.31 sind die Messungen an vier Proben gezeigt, die alle über einen BBC-Wert mittlerer Größe verfügen. Hier scheint der Übergang bei 0,8 eV vollständig unterdrückt zu sein. Die Korrelation zum Kationen-Verhältnis ist jedoch nicht eindeutig, da die Proben sehr ähnliche BBC-Werte wie die zuvor beschriebene 49 %-Probe aufweisen. Es ist ebenfalls zu beachten, dass gerade im Wellenlängenbereich des 0,8 eV-Übergangs eine Überlagerung mit Oszillationen, hervorgerufen durch Interferenz, stattfinden kann, was eine eindeutige Aussage erschwert. Die Messung, welche durch eine unterbrochene Linie dargestellt ist, ist zugehörig zu einer ungeheizt abgeschiedenen Probe. Diese weist eine sehr niedrige Transmission über den gesamten Wellenlängenbereich auf. Dies könnte auf eine sehr hohe Defektdichte im Material oder das Vorhandensein einer metallischen Komponente schließen lassen. Ein solches Verhalten wurde für alle ungeheizt abgeschiedenen BiCoO -Schichten beobachtet und ist in Übereinstimmung mit den XPS-Messungen an selbigen Proben. Es wurden zwar keine Fermi-Kanten beobachtet, jedoch wurden zu vernachlässigend geringe Differenzen zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum gemessen.

Die vier Proben, die im dritten Viertel von unten in Abbildung 8.31 zu sehen sind, verfügen über BBC-Werte zwischen 65 und 70 %. Der Verlauf der Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist zunächst sehr ähnlich zu dem der vorher beschriebenen Proben. Ein Übergang bei 0,8 eV ist auch hier nicht zu beobachten. Jedoch scheint nun auch der Übergang im Bereich von 1,5 eV weniger stark ausgeprägt zu sein. Die unterbrochene Linie stellt erneut die Messungen an einer ungeheizt abgeschiedenen Probe dar und zeigt ebenfalls eine sehr geringe Transmission.

Im oberen Bereich der Abbildung 8.31 sind die Messungen an zwei sehr Bi-reichen, sowie einer reinen Bi_2O_3 -Probe gezeigt. Für alle drei Proben ist im Wesentlichen nur noch ein Übergang zu beobachten. Für reines Bi_2O_3 verläuft dieser jedoch wesentlich steiler als es für die Mischoxide der Fall ist und liegt auch energetisch am höchsten.

Im Allgemeinen scheint die Zugabe von Bismut zu Co_3O_4 einen deutlichen Einfluss auf die elektronischen Übergänge des Materials zu besitzen. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die Oxidationsstufe von Co durch die Anwesenheit von Bi verändert werden kann. Die optischen Übergänge finden in Co_3O_4 im Wesentlichen unter Beteiligung von d-Zuständen statt. Eine Veränderung des Oxidationszustands wirkt sich daher auch auf die energetische Lage der Orbitale aus, welche zu den optischen Übergängen beitragen. Dies soll in Kapitel 10 noch einmal aufgegriffen und diskutiert werden.

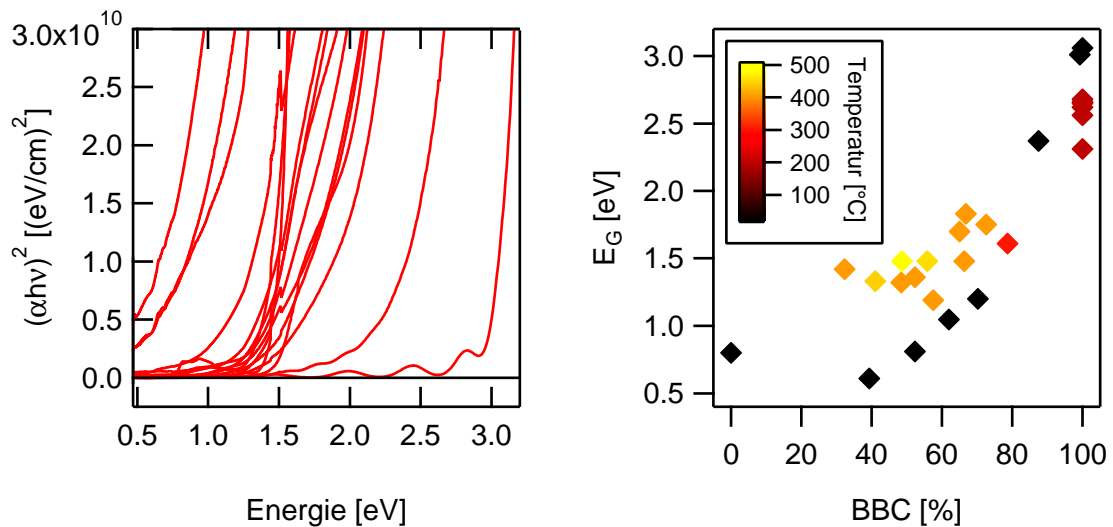


Abbildung 8.32: Auf der linken Seite ist ein Tauc-Plot für direkte Übergänge verschiedener BiCoO-Schichten dargestellt. Die erhaltenen Bandlücken sind auf der rechten Seite der Abbildung in Abhängigkeit des Kationen-Verhältnisses aufgetragen.

Aus den gemessenen Transmissions-Spektren für BiCoO wurden ebenfalls Absorptionskoeffizienten berechnet und in Form eines Tauc-Plots für direkte Übergänge auf der linken Seite in Abbildung 8.32 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass, wie schon im Falle von BiNiO, ein großer Energiebereich zwischen ca. 0,8 und 3 eV abgedeckt wird. Eine Korrelation zu dem Kationen-Verhältnis der Schichten ist jedoch nur eingeschränkt möglich. Wie auf der rechten Seite von Abbildung 8.32 zu sehen steigt die Bandlücke zwar tendenziell mit höheren BBC-Werten an, jedoch ist auch ein deutlicher Einfluss der Substrat-Temperatur zu erkennen. So weisen die geheizt abgeschiedenen Schichten bei mittleren BBC-Werten eine Bandlücke im Bereich um 1,5 eV auf, während die ungeheizt hergestellten Proben bis zu einem BBC-Wert von 50 % einen Übergang bei ca. 0,8 eV zeigen und auf eine Erhöhung des Bi-Anteils mit einem Anstieg der Bandlücke reagieren.

Im Allgemeinen wären jedoch mehr Daten nötig, um eine umfassende Aussage über die Entwicklung der elektronischen Übergänge abhängig vom Kationen-Verhältnis zu treffen. Gerade im Bereich der sehr kleinen bzw. großen BBC-Werte sind weitere

Messungen an geheizt abgeschiedenen Proben sinnvoll, um zu überprüfen, ob sich die elektronischen Übergänge sprunghaft oder kontinuierlich ändern. Des Weiteren könnte dann überprüft werden, ob hier ein eindeutiger Zusammenhang mit dem Co-Oxidationszustand gegeben ist, was bisher ebenfalls noch nicht möglich war.

8.5 Elektrische Messungen

Neben den optischen Übergängen sowie dem Absorptionsverhalten spielen die elektrischen Eigenschaften eines Materials ebenfalls eine wichtige Rolle, um darüber zu entscheiden, ob dieses zum Einsatz in photovoltaischen Bauteilen geeignet ist. Nach der Generation von Ladungsträgern muss es schließlich auch möglich sein, diese zu den gewünschten Kontakten zu transportieren. Hierzu muss die Diffusionslänge ausreichend hoch sein, wozu ein Zusammenspiel aus Beweglichkeit und Lebensdauer der Ladungsträger notwendig ist.

Da in den Übergangsmetalloxiden häufig d-Orbitale am Transport der Ladungsträger beteiligt sind, sind die zu erwartenden Mobilitäten aufgrund der starken Lokalisierung dieser Zustände in diesen Materialien eher gering [21]. Daher konnten an den BiNiO- und BiCoO-Schichten auch keine Hall-Effekt-Messungen vorgenommen werden. Für die Mischoxide wurden elektrische Messungen bei Raumtemperatur sowie temperaturabhängig in einer linearen Vier-Punkt-Geometrie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sollen im Folgenden dargestellt werden.

Im Falle der Bi₂O₃-Schichten war aufgrund der hohen Bandlücke und schwachen intrinsischen Dotierung des Materials die elektrische Leitfähigkeit zu gering, um sie mit dem verwendeten Messaufbau bestimmen zu können. Es wurden jedoch Proben auf Glas|ITO-Substraten abgeschieden und anschließend mit Au-Rückkontakten versehen. Diese konnten mit Hilfe von Impedanz-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Ergebnisse hierzu sind ebenfalls im folgenden Abschnitt dargestellt.

8.5.1 Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

Zunächst wurden dünne BiNiO-Schichten hinsichtlich ihres elektrischen Widerstandes vermessen. Daraus ergab sich ein Zusammenhang mit der optisch bestimmten Bandlücke der Proben, welcher in Abbildung 8.33 auf der linken Seite dargestellt ist. Der spezifische Widerstand wurde logarithmisch aufgetragen und nimmt Werte in einem Bereich zwischen ca. 1 und mehreren 1000 Ω cm ein. Dabei sind deutlich zwei Bereiche zu erkennen, die sich in gegebener Darstellung jeweils durch eine Gerade interpolieren lassen. Folglich besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem spezifischen

Widerstand und der Bandlücke der Schichten. Hierfür existiert zunächst keine physikalische Erklärung, jedoch kann dieses Verhalten damit begründet werden, dass sowohl die Größe der Bandlücke, als auch die Stärke der Dotierung vom BBN-Wert abhängen (vergleiche Abbildung 8.8).

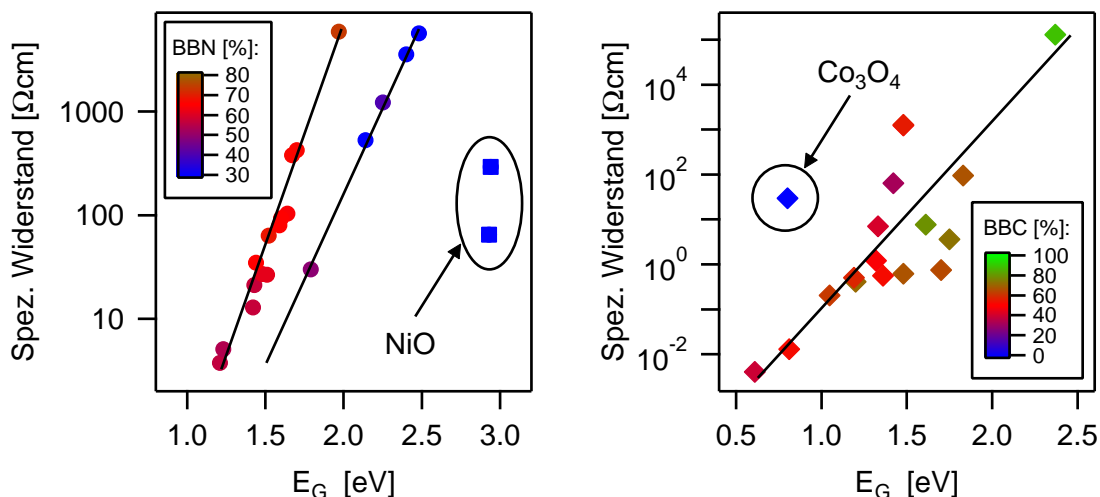


Abbildung 8.33: Spezifischer Widerstand dünner BiNiO- (links) und BiCoO-Schichten (rechts) in Abhängigkeit von der jeweiligen Bandlücke. Das Kationen-Verhältnis der Proben ist farblich dargestellt.

Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass die Messwerte ebenfalls eine Korrelation mit dem Kationen-Verhältnis der Proben aufweisen. So kann jeweils ein linearer Bereich in Abbildung 8.33 den Bi-armen- sowie den Bi-reichen Proben zugeordnet werden. Wie bereits erwähnt konnte für reines Bi_2O_3 aufgrund dessen isolierenden Charakters kein Wert für den spezifischen Widerstand bestimmt werden. Obwohl das reine NiO über eine vergleichbare Bandlücke verfügt, ist der elektrische Widerstand dieses Materials geringer. Dies ist vermutlich auf den stärker p-halbleitenden Charakter der dünnen NiO-Schichten zurückzuführen. Der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum ist hierbei mit ca. 0,4 eV in etwa halb so groß wie im Falle von Bi_2O_3 . Des Weiteren fällt auf, dass sich die Messwerte zugehörig zu den NiO-Schichten nicht auf den in Abbildung 8.33 eingezeichneten Geraden befinden. Sie weisen hingegen einen um ein bis zwei Größenordnungen niedrigeren spezifischen Widerstand auf. Dies ist vermutlich auf die Kristallinität des Materials im Vergleich zu den amorphen Schichten des Mischoxids zurückzuführen.

An den dünnen BiCoO-Schichten wurden ebenfalls elektrische Messungen durchgeführt. Deren Ergebnisse sind auf der rechten Seite in Abbildung 8.33 zu sehen. Zunächst fällt hier die größere Spanne an Messwerten des spezifischen Widerstands auf, welche sich über neun Größenordnungen erstreckt. Tendenziell können die Datenpunkte, in gegebener Darstellung, ebenfalls durch eine Gerade angepasst werden. Auch dies kann

auf die exponentiellen Abhängigkeit der Dotierung vom BBC-Wert zurückgeführt werden (siehe Abbildung 8.9). Es ist jedoch eine stärkere Streuung als im Falle von BiNiO zu beobachten, was auf den Einfluss der Substrat-Temperatur auf die Lage des Fermi-Niveaus relativ zum Valenzband-Maximum zurückzuführen ist.

Des Weiteren ist im Vergleich zu BiNiO auch nur ein linearer Bereich zu beobachten, da Co_3O_4 bereits über eine relativ geringe Bandlücke verfügt und diese für Schichten mit höheren Bi-Anteil ansteigt. Die Messwerte für reines Co_3O_4 weichen ebenfalls von der eingezeichneten Geraden ab, zeigen in diesem Fall allerdings höhere spezifische Widerstände als das BiCoO. Dies ist jedoch in Übereinstimmung mit den XPS-Messungen, da hier Schichten des Mischoxids mit vergleichbarer Bandlücke wie Co_3O_4 einen geringeren Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum aufweisen. Daher ist es naheliegend, dass die BiCoO-Schichten in diesem Bereich ebenfalls über einen geringeren spezifischen Widerstand verfügen. Zur Vollständigkeit ist in Abbildung 8.34 die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum für die BiNiO- und BiCoO-Schichten gezeigt. Wie bereits beschrieben sind auch hier jeweils exponentielle Zusammenhänge zu erkennen.

Im Allgemeinen lassen sich weitreichende Korrelationen zwischen den optischen und elektrischen Messungen erkennen. Die Erkenntnisse scheinen auch mit den XPS-Messungen konsistent zu sein. So zeigen beispielsweise die ungeheizt abgeschiedenen BiCoO-Schichten einen sehr geringen Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum, was sich in den optischen Messungen durch eine stark verminderte Transmission bemerkbar macht. Gleichzeitig weisen diese Schichten den geringsten spezifischen Widerstand auf.

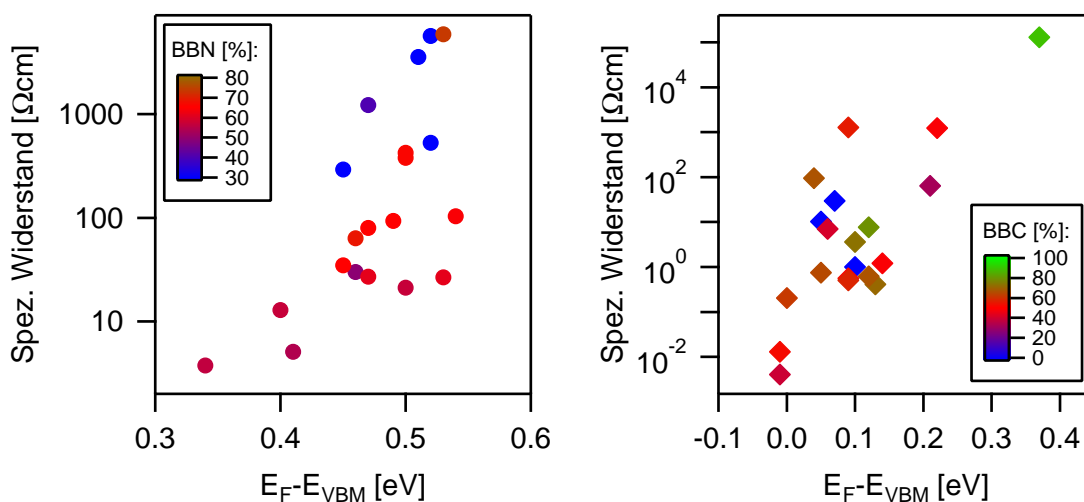


Abbildung 8.34: Spezifischer Widerstand dünner BiNiO- (links) und BiCoO-Schichten (rechts) in Abhängigkeit von der jeweiligen Dotierung. Das Kationen-Verhältnis der Proben ist farblich dargestellt.

8.5.2 Temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit

Die temperaturabhängigen elektrischen Messungen an den dünnen Schichten der Mischoxide wurden ebenfalls in linearer Vier-Punkt-Geometrie durchgeführt. Vor Beginn wurden die Proben mit Hilfe einer Heizplatte auf ca. 150 °C erhitzt, woraufhin ein konstanter Strom an den äußeren Kontakten eingeprägt und die resultierende Spannung in Abständen von 5 °C während des Abkühlens gemessen wurde. Die Ergebnisse wurden anschließend in Form von Arrhenius-Plots aufgetragen. In dieser Art der Darstellung konnte für alle vermessenen Proben ein linearer Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit und der inversen Temperatur beobachtet werden. Dadurch war es möglich eine Aktivierungsenergie aus der jeweiligen Steigung zu extrahieren. Diese sind auf der linken Seite von Abbildung 8.35 für die BiNiO-Schichten in Abhängigkeit des Kationen-Verhältnisses aufgetragen.

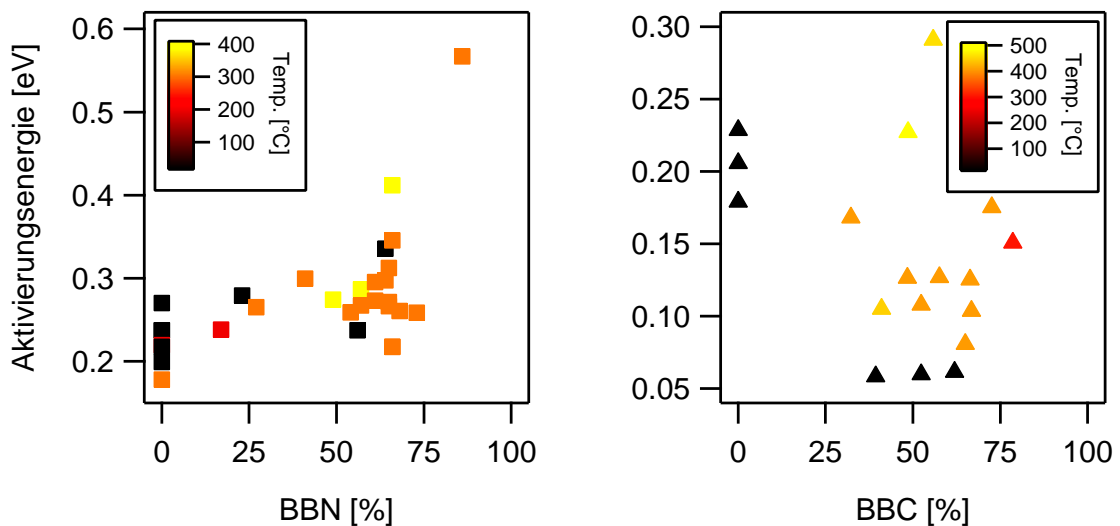


Abbildung 8.35: Ergebnisse der temperaturabhängigen elektrischen Messungen an BiNiO- (links) und BiCoO-Schichten (rechts). Die Substrat-Temperatur während der Abscheidung ist jeweils durch verschiedenfarbige Symbole dargestellt.

Für reines NiO sind Werte im Bereich von 0,15 bis 0,3 eV zu beobachten. Eine Zunahme des Bi-Anteils in den Schichten bis hin zu ca. 60 % führt hier nur zu geringen Änderungen, wodurch alle bestimmten Werte zwischen 0,2 bis 0,3 eV liegen. Bei weiterer Erhöhung des BBN-Verhältnisses kommt es nun zu einem deutlichen Anstieg der Aktivierungsenergie hin zu einem Wert von in etwa 0,55 eV. Messungen an reinem Bi₂O₃ lieferten aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes des Materials auch bei erhöhten Temperaturen keine Ergebnisse.

Eine Abhängigkeit von der Substrat-Temperatur während der Abscheidung konnte nicht beobachtet werden. Es ist jedoch auch zu beachten, dass die Erwärmung der ungeheizt abgeschiedenen Schichten auf 150 °C zu einer Veränderung des Materials führen kann. Aufgrund der relativ niedrigen Temperatur und der sehr kurzen Dauer der Erwärmung sollte dies jedoch eine eher untergeordnete Rolle spielen. Des Weiteren wurden alle Proben der gleichen Behandlung unterzogen, wodurch eine Vergleichbarkeit untereinander bestehen bleibt. Eine Angleichung der Werte zwischen ungeheizt und geheizt abgeschiedenen Schichten kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen elektrischen Messungen an BiCoO-Proben sind auf der rechten Seite in Abbildung 8.35 zu sehen. Tendenziell liegen die Werte hier niedriger als im Falle der BiNiO-Schichten. Eine systematische Abhängigkeit vom Kationen-Verhältnis ist jedoch nicht zu erkennen. Hierzu wären mehr Datenpunkte im Bereich sehr niedriger bzw. hoher BBC-Werte nötig. Der Einfluss der Substrat-Temperatur ist ebenfalls nicht eindeutig. Es ist jedoch zu beobachten, dass ungeheizt abgeschiedene Proben die geringsten Aktivierungsenergien im Bereich von etwa 0,05 eV aufweisen. Reine Co₃O₄-Proben zeigen hingegen Werte von ca. 0,2 eV.

Es stellt sich nun die Frage, um welche Art der Aktivierungsenergie es sich bei den gemessenen Werten handelt. Zunächst ist eine Anregung von Ladungsträgern über die Bandlücke aufgrund der niedrigen Energiewerte bzw. der verwendeten Temperatur von 150 °C auszuschließen. Eine weitere Möglichkeit wäre daher die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in Akzeptor-Zustände oder die Aktivierung eines Hopping-Transportprozesses in den d-Bändern der untersuchten Materialien. Dies soll in Kapitel 10 detaillierter diskutiert werden.

8.5.3 Impedanz-Spektroskopie an dünnen Bi₂O₃-Schichten

Um trotz des hohen Widerstandes Informationen über die elektrischen Eigenschaften von Bi₂O₃-Schichten zu erhalten, wurden einige Proben mit Hilfe von Impedanz-Spektroskopie charakterisiert. Hierzu wurde Bi₂O₃ bei verschiedenen Temperaturen auf Glas|ITO-Substraten mit einem Sauerstoff-Anteil im Prozessgas von 10 % abgeschieden. Die ITO-Schicht diente dabei als Frontkontakt. Anschließend wurden Au-Rückkontakte mit einer Fläche von 1 mm unter Verwendung einer Schattenmaske aufgebracht.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 8.36 zusammengestellt. Die Spektren auf der linken Seite wurden mit Hilfe des Programms ZView gefittet. Hierzu wurde ein Ersatzschaltbild bestehend aus einer Parallelschaltung von Kondensator und Widerstand verwendet. Die erhaltenen Werte für den elektrischen Widerstand R und die Kapazität C sowie deren prozentualer Fehler sind in der Tabelle auf der rechten Seite in Abbildung 8.36 dargestellt. Des Weiteren ist jeweils die verwendete Substrat-Temperatur T

während der Abscheidung sowie die erhaltene relative Permittivität ϵ_r aufgeführt.

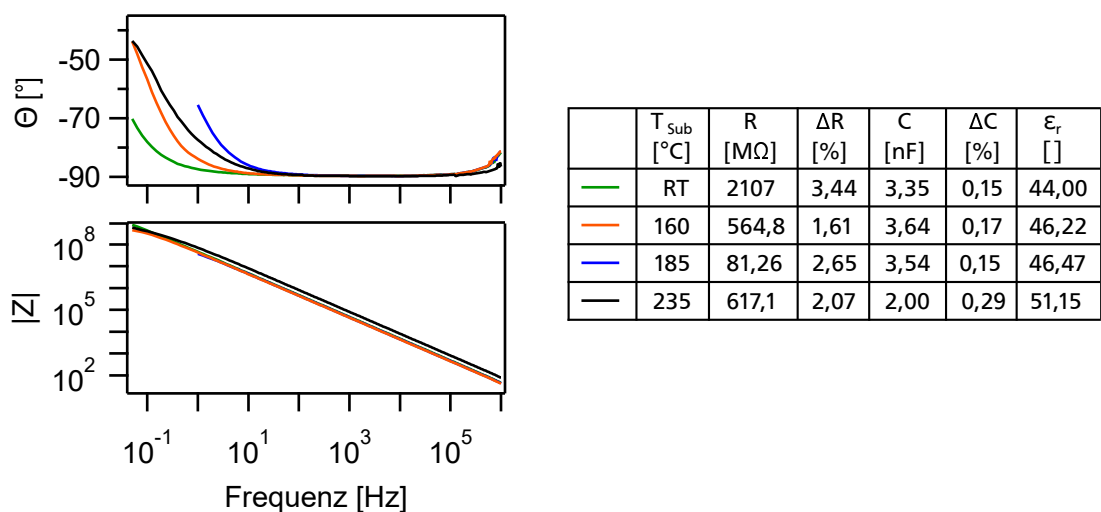


Abbildung 8.36: Zusammenstellung der Ergebnisse die aus der Impedanz-Spektroskopie an dünnen Bi_2O_3 -Schichten erhalten wurden. Im Diagramm auf der linken Seite sind sowohl Phasenwinkel als auch der Betrag der Impedanz über der Frequenz aufgetragen. Die in der Tabelle auf der rechten Seite dargestellten Werte wurden durch Fitten der Impedanz-Spektren erhalten.

Die Proben zeigen über weite Bereiche der Frequenz einen Phasenwinkel von annähernd -90° , was darauf hinweist, dass die Impedanz von einem kapazitiven Verhalten mit hohem elektrischen Widerstand dominiert wird. Es wurden Kapazitäten im Bereich von etwa 1,5 bis 3,5 nF bestimmt, was zu relativen Permittivitäten zwischen ca. 44 und 51 führt. Dabei kann ein leichter Anstieg der Werte mit der Erhöhung der verwendeten Substrat-Temperatur korreliert werden. In der Literatur finden sich Daten in einem vergleichbaren Wertebereich [299, 300].

8.6 Charakterisierung von Solarzellen mit Bi-basierten Absorbermaterialien

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden sowohl die Mischoxide BiNiO und BiCoO als auch deren Ausgangsmaterialien hinsichtlich ihrer elektronischen, optischen sowie elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Des Weiteren wurden die Bandanpassungen zu diversen Kontaktmaterialien untersucht, um Informationen über einen möglichen Ladungstransport zwischen den Materialien zu erhalten.

Im Folgenden soll nun überprüft werden, ob es unter Verwendung von Bi_2O_3 , BiNiO bzw. BiCoO als Absorbermaterial möglich ist, einen photovoltaischen Effekt zu beobachten. Hierzu wurden testweise Solarzellen mit unterschiedlicher Schichtfolge hergestellt und mit Hilfe eines Solar-Simulators unter AM 1,5-Beleuchtung charakterisiert.

Als Trägermaterial dienten in allen Fällen Glassubstrate, die mit einem TCO beschichtet waren. Zur Strukturierung der Zellen wurden Rückkontakte mit einer Fläche von 1 mm unter Verwendung einer Schattenmaske aufgebracht. Die dargestellten Ergebnisse sind nach den verwendeten Absorbermaterialien gegliedert, während eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Schichtfolge an den gegebenen Stellen erfolgt.

8.6.1 Solarzellen mit Bi_2O_3 -Absorber

Alle Solarzellen basierend auf einem Bi_2O_3 -Absorber wurden ausgehend von kommerziellen Glassubstraten hergestellt, die bereits mit ITO in der Funktion als transparentes leitfähiges Oxid beschichtet waren. Bei den meisten Proben wurde anschließend die Bi_2O_3 -Schicht direkt auf das ITO aufgebracht. In einem Fall wurde jedoch zuvor eine zusätzlich ZnO -Schicht abgeschieden, um den Einfluss des Frontkontaktes zu untersuchen. Des Weiteren wurde für alle Proben Au als Rückkontakt verwendet.

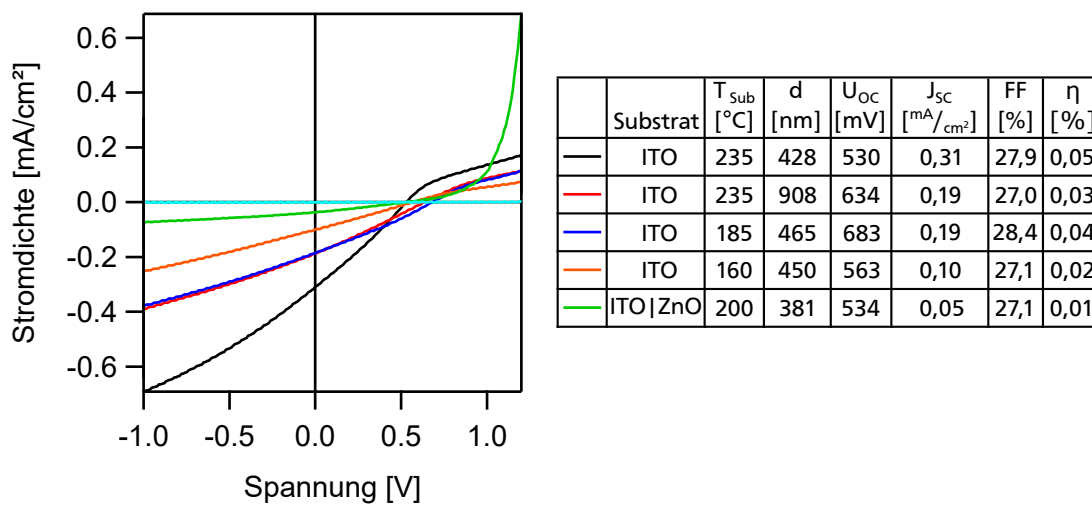


Abbildung 8.37: Zusammenstellung einiger Hell-Kennlinien von Solarzellen mit Bi_2O_3 -Absorber. Des Weiteren ist exemplarisch eine Dunkel-Kennlinie in hellblau dargestellt. Die Tabelle auf der rechten Seite zeigt ausgewählte Informationen über die Herstellung der Proben, sowie charakteristische Messwerte, die aus den J/U-Kennlinie gewonnen wurden.

Die so präparierten Zellen wurden anschließend hinsichtlich ihrer Strom-Spannungs-Charakteristik untersucht. Eine Zusammenstellung der J/U-Kennlinien von fünf verschiedenen Proben ist in Abbildung 8.37 auf der linken Seite dargestellt. In der Tabelle daneben befinden sich Informationen über das jeweils verwendete Substrat sowie die Substrat-Temperatur T_{Sub} während der Abscheidung und die Schichtdicke d von Bi_2O_3 . Des Weiteren sind die wichtigsten Kenngrößen der charakterisierten Solarzellen

aufgeführt. Angegeben sind hierbei die offene Klemmspannung U_{OC} , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} sowie der Füllfaktor FF und der Wirkungsgrad η der Zellen.

Es ist zu sehen, dass alle Kennlinien eine von Null verschiedene Stromdichte ohne angelegte Spannung aufweisen. Daraus kann zunächst prinzipiell auf eine photovoltaische Aktivität von Bi_2O_3 geschlossen werden. Des Weiteren fällt auf, dass die Dunkel-Kennlinie entlang der x-Achse des Diagramms verläuft, was auf den hohen Widerstand von Bi_2O_3 zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 8.5.3). Durch die Beleuchtung ergibt sich hingegen ein signifikant anderer Verlauf der J/U -Charakteristik. Dies lässt auf eine Photoleitfähigkeit des Materials schließen.

Generell ergeben sich sehr geringe Kurzschlussstromdichten zwischen 0,05 und 0,31 mA/cm². Dies ist entweder auf die geringe Mobilität der Ladungsträger oder deren geringe Lebensdauer im Bi_2O_3 zurückzuführen. Über beide Größen liegen aktuell jedoch keine Informationen vor. Wie anhand von Abbildung 8.37 zu sehen, konnte auch eine Erhöhung der Schichtdicke des Absorbermaterials nicht zu einer Verbesserung der Kurzschlussstromdichte führen. Die zusätzliche ZnO-Schicht, die bei der in grün dargestellten Probe verwendet wurde, sorgt für ein verbessertes gleichrichtendes Verhalten der Solarzelle. Es kommt nicht mehr zu einem Abflachen der Stromdichte für Spannungen größer als 0,5 V, jedoch wird durch die zusätzliche isolierende Schicht die Kurzschlussstromdichte weiter verringert.

Hingegen besitzen alle Proben eine relativ hohe offene Klemmspannung in einem Wertebereich von 530 bis 683 mV. Aus dem Unterschied in der Lage des Fermi-Niveaus an der ITO/ Bi_2O_3 - im Vergleich zur Bi_2O_3 /Au-Grenzfläche geht ebenfalls ein Wert von 690 mV hervor. Daraus ergibt sich, dass es für ein ITO/ Bi_2O_3 /Au-System nahezu möglich ist, die von den Grenzflächen vorgegebene maximale Spannung zu erzeugen. Es ist jedoch zu beachten, dass für die Grenzfläche zu ITO, im Gegensatz zu den Solarzellen, Bi_2O_3 als Substrat diente und die ITO-Schicht ungeheizt abgeschieden wurde, was sich ebenfalls auf die Lage des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche auswirken kann [66, 301].

Die gemessenen Spannungen zeigen vergleichbare Werte zu denen von Minami *et al.* veröffentlichten Daten für die Verwendung von Cu_2O als Absorbermaterial [3, 302]. Dabei besitzt die Bi_2O_3 -Probe mit der höchsten offenen Klemmspannung gleichzeitig den geringsten elektrischen Widerstand (siehe Abbildung 8.36). Ob dies durch eine höhere Ladungsträgerkonzentration oder eine höhere Mobilität verursacht wird, kann anhand der durchgeführten Messungen jedoch nicht unterschieden werden. Nichtsdestoweniger legen diese Ergebnisse die Vermutung nahe, dass eine Reduktion des Widerstandes von Bi_2O_3 zu einer weiteren Verbesserung der offenen Klemmspannung führen könnte. Eine positive Auswirkung auf die Kurzschlussstromdichte ist ebenfalls nicht ausgeschlossen, da eine erhöhte Leitfähigkeit den Transport zu den Kontakten verbessern könnte. Anhand der J/U -Kennlinien in Abbildung 8.37 ist ebenfalls ersicht-

lich, dass die hohen Serienwiderstände der Zellen einen entscheidenden Einfluss auf deren Kurzschlussstromdichte sowie infolgedessen auch auf deren Füllfaktor besitzen. Eine Verringerung des elektrischen Widerstandes von Bi_2O_3 , beispielsweise durch Dotierung, würde daher vermutlich zur Verbesserung der Wirkungsgrade der Solarzellen beitragen, die im vorliegenden Fall nur zwischen 0,01 und 0,05 % liegen.

8.6.2 Solarzellen mit BiNiO-Absorber

Im Folgenden sollen die Resultate der Messungen an Solarzellen mit BiNiO-Schichten in der Funktion als Absorber dargestellt werden. Bei den Versuchen zeigte sich, dass Proben, bei denen BiNiO auf einem Glas|ITO-Substrat abgeschieden und anschließend mit Au-Rückkontakten versehen wurden, im Gegensatz zu den Bi_2O_3 -Zellen ausschließlich Kurzschlüsse aufwiesen. Dies ist vermutlich auf die wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeit von BiNiO zurückzuführen (vergleiche Abschnitt 8.5). Alle verwendeten BiNiO-Schichten verfügen über Kationen-Verhältnisse im Bereich von 50 %, was einer Bandlücke von etwa 1,2 eV entspricht.

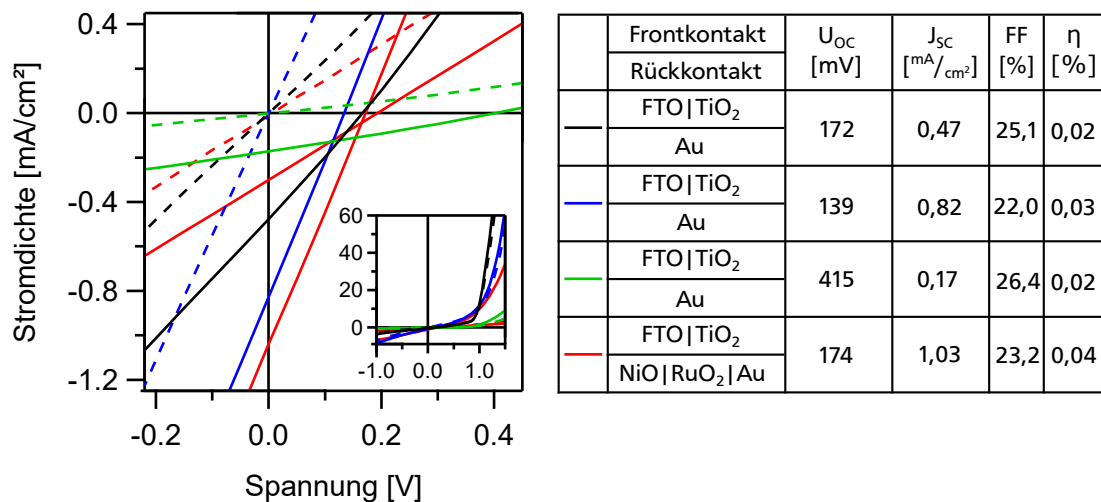


Abbildung 8.38: Auf der linken Seite sind die J/U-Kennlinien unterschiedlicher Solarzellen mit BiNiO-Absorber gezeigt. Dunkel-Kennlinien sind hierbei durch unterbrochene Linien dargestellt. Das eingesetzte Diagramm zeigt den Gesamtverlauf der Kennlinien. Auf der rechten Seite sind die wichtigsten Kenngrößen der Solarzellen sowie deren Front- und Rückkontakt tabellarisch dargestellt.

Wie in Abbildung 8.38 in der Tabelle auf der rechten Seite zu sehen wurden daher Glas|FTO|TiO₂-Substrate verwendet. Durch die zusätzliche TiO₂-Schicht war es möglich diese Kurzschlüsse zu verhindern und J/U-Kennlinien der Proben zu messen, die ein gleichrichtendes Verhalten zeigen. Dies wird mit Hilfe des eingesetzten Bildes im

Diagramm auf der linken Seite von Abbildung 8.38 verdeutlicht. Hier sind die Kennlinien über den gesamten charakterisierten Spannungsbereich von -1 bis 1,2 V dargestellt. Das Diagramm selbst zeigt hingegen einen vergrößerten Ausschnitt um den Ursprung des Koordinatensystems, was der Veranschaulichung des photovoltaischen Effektes der Proben dient. Messungen an unterschiedlichen Proben sind farblich verschieden dargestellt, wobei die unterbrochenen Linien die jeweiligen Dunkel-Kennlinien zeigen.

Alle gemessenen Hell-Kennlinien zeigen ohne angelegte Spannung eine Verschiebung vom Ursprung entlang der Stromdichten-Achse. Daher kann, wie im Falle der Bi_2O_3 -Solarzellen zuvor, ein photovoltaischer Effekt für die Proben mit BiNiO in der Funktion als Absorbermaterial bestätigt werden. Anhand des sehr linearen Verlaufs der Hell-Kennlinien ist jedoch bereits von einem geringen Füllfaktor im Bereich von 25 % auszugehen, was durch die gezeigten Werte in Abbildung 8.38 bestätigt wird.

Die Proben zugehörig zu den in schwarz, blau bzw. grün dargestellten Messungen verfügen alle über die gleiche Schichtfolge. Bei allen wurde ein Glas|FTO| TiO_2 -Substrat verwendet und im Anschluss wurde Au direkt auf die BiNiO-Schicht als Rückkontakt abgeschieden. Die Probe zugehörig zu den in blau dargestellten Messungen verfügt jedoch über eine BiNiO-Schicht, die ungeheizt hergestellt wurde. In allen anderen Fällen wurde das Absorbermaterial bei 300 °C abgeschieden. Die ungeheizte Probe zeigt von den drei betrachteten Solarzellen die geringste offene Klemmspannung, verfügt jedoch gleichzeitig auch über den höchsten Wert der Kurzschlussstromdichte. Da keine Abhängigkeit zwischen verwendeter Substrat-Temperatur und Bandlücke für die BiNiO-Schichten beobachtet wurde, könnte der Unterschied in den Kenngrößen möglicherweise durch ein anderes Aufwuchsverhalten des Absorbers auf dem TiO_2 -Substrat in Abhängigkeit der Temperatur verursacht werden.

Im Falle der in schwarz dargestellten Messungen wurde das Glas|FTO-Substrat der zugehörigen Probe vor Beschichtung in Sauerstoff-Atmosphäre für ca. 12 h bei 400 °C geheizt, um es von C-haltigen Adsorbaten zu befreien. Die Ergebnisse sind dabei im Vergleich zur Probe, deren Messungen in grün dargestellt sind, zu betrachten. Bei dieser wurde ein unbehandeltes Substrat verwendet. Durch Adsorption von Sauerstoff an der TiO_2 -Oberfläche könnte eine Bandverbiegung im Material induziert werden, welche sich auf die Lage des Fermi-Niveaus relativ zu den Bandkanten auswirkt. Diese Modifikation der elektronischen Struktur könnte den großen Unterschied in den offenen Klemmspannungen von 415 mV für ein unbehandeltes und 172 mV im Falle des gereinigten Substrates erklären. Um dies genauer analysieren zu können, wäre ein Grenzflächenexperiment zwischen BiNiO und einem unbehandelten TiO_2 -Substrat notwendig. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden.

Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Solarzellen verfügt die Probe, zugehörig zu den in rot dargestellten Messungen, über einen anderen Rückkontakt. Hier wurde eine

NiO|RuO₂|Au-Schichtfolge verwendet. Wie bereits weiter oben beschrieben soll NiO dabei als selektives Kontaktmaterial für den Lochtransport dienen, wohingegen RuO₂ den eigentlichen Rückkontakt darstellt. Die zusätzliche Au-Schicht dient lediglich einer guten Kontaktierung der ebenfalls aus Au bestehenden Messspitzen des Solar-Simulators. Im Diagramm in Abbildung 8.38 sind zwei Hell-Kennlinien für diese Probe gezeigt, die sich durch ihre Position auf dem Substrat unterscheiden. Durch die verwendete Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung kann es auf den verwendeten Substraten mit einer Kantenlänge von 2 cm zu leichten lateralen Unterschieden in Zusammensetzung und Schichtdicke der BiNiO-Schichten kommen. Wie gezeigt kann sich dies auch auf die Kenngrößen der Solarzellen auswirken. So weisen beide gezeigten Kennlinien eine vergleichbare offene Klemmspannung auf, unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer Kurzschlussstromdichte. Dennoch konnten für Solarzellen mit BiNiO-Absorber die insgesamt höchsten Werte der Kurzschlussstromdichte mit 1,03 mA/cm² und damit auch die höchsten Wirkungsgrade unter Verwendung einer Glas|FTO|TiO₂|BiNiO|NiO|RuO₂|Au-Schichtfolge beobachtet werden.

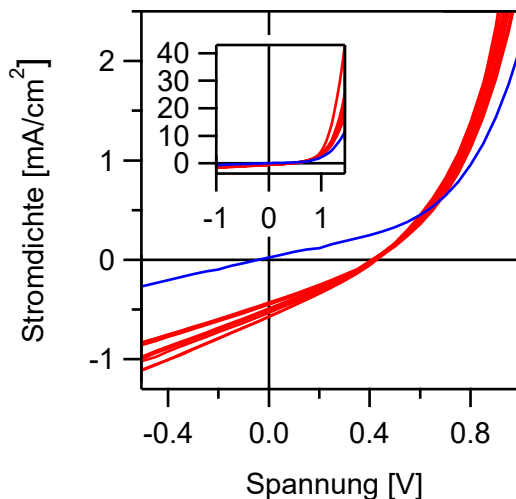
Im Allgemeinen zeigen die BiNiO-Zellen im Vergleich zu den Bi₂O₃-Zellen niedrigere offene Klemmspannungen und deutlich höhere Kurzschlussstromdichten. Ersteres könnte im Zusammenhang mit der niedrigeren Bandlücke bzw. dem niedrigeren Unterschied im Fermi-Niveau an den Grenzflächen zu den jeweiligen Kontaktmaterialien stehen. Die größere Leitfähigkeit des Absorbers kann hingegen bei der höheren Kurzschlussstromdichte eine wichtige Rolle spielen. Die gemessenen Wirkungsgrade der BiNiO-Proben zeigen mit Werten von 0,02 bis 0,04 % keine Verbesserung im Vergleich zu den Bi₂O₃-Solarzellen. Eine detaillierte Diskussion über den Zusammenhang der Grenzflächeneigenschaften mit den Kenngrößen der Solarzellen soll materialübergreifend in Kapitel 10 erfolgen.

8.6.3 Solarzellen mit BiCoO-Absorber

Abschließend wurde ebenfalls eine Probe mit BiCoO als Absorbermaterial hergestellt. Hierzu wurde erneut ein Glas|FTO|TiO₂-Substrat verwendet, welches keiner Temperaturbehandlung unterzogen wurde. Auf dieses wurde eine BiCoO-Schicht bei 400 °C abgeschieden und anschließend Au-Rückkontakte aufgebracht. Die XPS-Charakterisierung der BiCoO-Schicht ergab einen BBC-Wert von etwa 40 %, was eine Bandlücke im Bereich von 1,4 eV entspricht.

Die resultierenden J/U-Kennlinien der Solarzellen sind auf der linken Seite in Abbildung 8.39 gezeigt. Dabei sind die Hell-Kennlinien in rot und eine repräsentative Dunkel-Kennlinie in blau dargestellt. Das eingesetzte Diagramm zeigt die Kurven im gesamten Messbereich, wodurch der gleichrichtende Charakter der Proben veranschaulicht wird.

Die gezeigten Hell-Kennlinien wurden an unterschiedlichen Positionen auf der 4 cm^2 großen Probe aufgenommen. Alle Messungen zeigen sehr ähnliche offene Klemmspannungen im Bereich von 420 mV. Für die Kurzschlussstromdichte ergibt sich eine leichte Streuung der Werte zwischen $0,43$ und $0,58\text{ mA/cm}^2$. Diese ist vermutlich wiederum auf leichte laterale Unterschiede in Dicke und Zusammensetzung der BiCoO-Schicht aufgrund der Ko-Deposition zurückzuführen.



Schichtabfolge:

Glas | FTO | TiO_2 | BiCoO | Au

Kennwerte der besten Zelle:

U_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	η [%]
427	0,58	28,6	0,07

Abbildung 8.39: Auf der linken Seite sind die Hell-Kennlinien (rot) sowie eine Dunkel-Kennlinie (blau) von Solarzellen mit BiCoO-Absorber dargestellt. Das eingesetzte Diagramm zeigt den Gesamtverlauf der Kennlinien. Auf der rechten Seite befindet sich eine Übersicht über die Schichtabfolge der Zellen sowie eine Zusammenstellung der höchsten gemessenen Kenngrößen.

Des Weiteren ist keine reine Parallelverschiebung der Hell-Kennlinien relativ zur Dunkel-Kennlinie zu beobachten. Hingegen kommt es zu einer Überschneidung im Bereich von 600 mV. Dies kann auf eine Verringerung des elektrischen Widerstandes von BiCoO durch Beleuchtung mit einem AM1,5-Spektrum zurückgeführt werden. Durch die Photoleitfähigkeit ändert sich die Steigung der Hell-Kennlinie, wodurch es zu einer Überschneidung mit der Dunkel-Kennlinie kommt.

Auf der rechten Seite von Abbildung 8.39 sind neben der verwendeten Schichtabfolge die charakteristischen Kenngrößen der Solarzelle mit den höchsten Werten dargestellt. Es ergibt sich eine offene Klemmspannung von 427 mV, die vergleichbar zum Maximalwert der BiNiO-Zellen ist. Gleichzeitig ist jedoch eine ca. dreifach höhere Kurzschlussstromdichte von $0,58\text{ mA/cm}^2$ zu beobachten. Durch den nichtlinearen Kurvenverlauf im vierten Quadranten des Koordinatensystem ergibt sich ein Füllfaktor von 28,6 %, was die charakterisierte Solarzelle von einem photoaktiven Widerstand unterscheidet. Insgesamt ergibt sich daher mit 0,07 % der höchste in dieser Arbeit gemessene Wirkungsgrad von Solarzellen unter Verwendung von Bi-basierten Absorbermaterialien.

8.7 Versuche zur Dotierbarkeit von Bi_2O_3 -Schichten

In Abschnitt 8.5.3 konnte gezeigt werden, dass reine Bi_2O_3 -Schichten sehr hohe elektrische Widerstände bis hin zu einigen $\text{G}\Omega$ aufweisen. Diese konnten mit einer Verschlechterung der photovoltaischen Eigenschaften von Solarzellen mit Bi_2O_3 in der Funktion als Absorbermaterial korreliert werden (siehe Abschnitt 8.6.1). Es ist daher naheliegend, Versuche zur Dotierbarkeit von Bi_2O_3 -Schichten durchzuführen mit dem Ziel, den Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum zu verringern und infolgedessen die Leitfähigkeit des Materials zu erhöhen.

In Bi_2O_3 liegen die Bi-Ionen in einem Oxidationszustand von +III vor. Wird eine substitutionelle p-Dotierung angestrebt, sollte das verwendete Element bei Wechselwirkung mit Sauerstoff daher über eine geringere Oxidationszahl verfügen. Des Weiteren sollte der Dotierstoff über einen vergleichbaren Ionenradius wie Bi^{3+} verfügen, welcher einen Wert von 117 pm besitzt [280]. Hier bieten sich die zweifach positiv geladenen Ionen der Elemente Ca (114 pm), Ag (108 pm), Cd (109 pm) und Hg (116 pm) an [279, 280]. Da es sich im Falle von Ca sowohl in Form von metallischen als auch oxidischen Targets um ein sehr reaktives Material handelt, ist dieses nur sehr bedingt für ein Kathodenzerstäubungs-Verfahren geeignet. Aufgrund der Gesundheitsschädlichkeit von Hg und Cd fiel die Wahl auf Ag als Dotierstoff für die Bi_2O_3 -Schichten. Hierzu wurde, wie zuvor für BiNiO und BiCoO , ein reaktives Ko-MKZ-Verfahren verwendet, um unterschiedliche Ag-Anteile in die Proben einbringen zu können. Alle Schichten wurden im Anschluss mit XPS charakterisiert. Die Proben-Herstellung und -Charakterisierung wurden von Rabea Zeuch im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt.

In Abbildung 8.40 ist eine Zusammenstellung der Valenzband-Spektren für Proben mit unterschiedlichen Kationen-Verhältnissen sowie Substrat-Temperaturen gegeben. Auf der linken Seite des Diagramms sind Spektren zugehörig zu Schichten mit geringen Ag-Anteilen dargestellt. Die Messung an reinem Bi_2O_3 sowie die der Probe mit 0,61 % Ag-Kationen-Anteil weisen nur leichte Unterschiede im Bereich zwischen 3 und 6 eV auf. Dies ist auf die Anwesenheit von Ag 4d-Zuständen zurückzuführen, die in der XPS ein sehr intensives Signal hervorrufen. Ein Einfluss auf die Lage des Valenzband-Maximums konnte jedoch nicht beobachtet werden. Bei weiterer Erhöhung des Ag-Anteils auf 5,74 % verstärkt sich das Ag 4d-Signal zwar deutlich, dies kann jedoch auch in Kombination mit der erhöhten Substrat-Temperatur von 300 °C nicht zu einer Verringerung des Abstands zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum beitragen.

Im zweiten Abschnitt des Diagramms ist erneut die Messung einer Probe gezeigt, die ungeheizt mit einem relativ geringen Ag-Anteil von 1,73 % hergestellt wurde. Diese Probe wurde im Anschluss bei 300 °C in sauerstoffreicher Atmosphäre geheizt und erneut mit

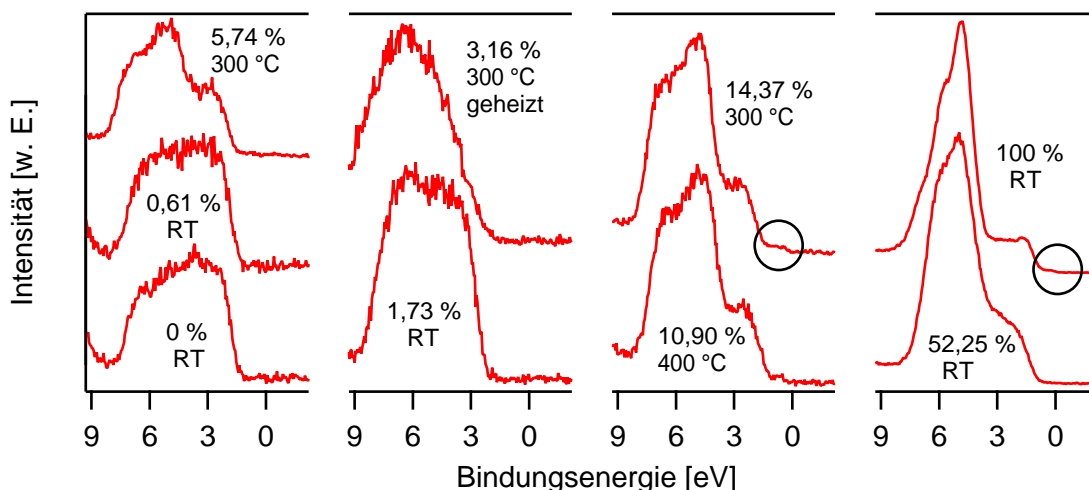


Abbildung 8.40: Zusammenstellung der mit XPS gemessenen Valenzband-Spektren zugehörig zu den Ag-Dotierversuchen an dünnen Bi_2O_3 -Schichten. Das Kationen-Verhältnis sowie die Substrat-Temperatur sind für die jeweiligen Messungen angegeben. Ein zusätzliches Signal nahe des Fermi-Niveaus ist für zwei Proben durch Kreise hervorgehoben und stammt von Ag-Zuständen.

XPS vermessen. Durch die thermische Behandlung wurde der Ag-Anteil auf 3,16 % erhöht, was entweder auf eine Diffusion von Ag in Richtung der Probenoberfläche oder auf ein Abdampfen von Bi zurückzuführen ist. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von Bi_2O_3 sowie aus den Erfahrungen von vorherigen Heizexperimenten erscheint jedoch die als zweites genannte Option als wahrscheinlicher. Des Weiteren ist nach der thermischen Behandlung ein flacherer Abfall des Valenzband-Maximums zu beobachten, was wiederum auf eine Phasenumwandlung schließen lässt, wie sie bereits in Abschnitt 8.1.3 beschrieben wurde. Eine Verringerung der Differenz zwischen Fermi-Niveau und Valenzband-Maximum konnte auch hier in beiden Fällen nicht festgestellt werden. Im Gegenteil ist sogar eine leichte Aufladung der Probe verursacht durch die Elektronenemission zu beobachten, was ebenfalls gegen eine erfolgreiche Dotierung der Bi_2O_3 -Schicht spricht.

In der rechten Hälfte von Abbildung 8.40 sind Messungen an Schichten mit mehr als 10 % Ag-Kationen-Anteil gezeigt. Bei diesen Spektren ist nun das Signal der Ag 4d-Zustände sehr deutlich ausgeprägt und stellt den dominanten Anteil der Intensität dar. Des Weiteren zeigen die Messungen ein zusätzliches Signal nahe des Fermi-Niveaus, welches in der Darstellung für zwei Proben durch Kreise hervorgehoben wurde und ebenfalls von Ag-Zuständen hervorgerufen wird. Auch dies kann jedoch nicht mit der gewünschten Dotierung in Verbindung gebracht werden, da keine parallele Verschiebung der Rumpfniveau-Emissionen relativ zum Fermi-Niveau beobachtet werden konnte.

Alle zuvor beschriebenen Proben wurden ausgehend von Glas|ITO-Substraten hergestellt. Bei jeder Deposition wurden jedoch simultan auch Proben auf unbeschichteten Glassubstraten abgeschieden. Diese dienten der elektrischen Charakterisierung der Schichten, um zu überprüfen, ob sich durch die Anwesenheit von Ag die Leitfähigkeit der Bi_2O_3 -Schichten verbessert. Für keine der Proben konnte jedoch eine Verringerung des elektrischen Widerstandes beobachtet werden. Die Schichten verfügten nach wie vor über eine zu geringe Leitfähigkeit, um mit dem verwendeten Vier-Punkt-Aufbau charakterisiert werden zu können.

Zusammenfassend ist daher zu sagen, dass eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch Einbringen von Ag nicht möglich war. Dies könnte daran liegen, dass die Ag-Ionen nicht wie gewünscht substitutionell für Bi in die Schichten eingebaut wurden. Auch eine Selbstkompensation des Materials in Form der Bildung von weiteren Defekten, die dem möglichen Effekt von Ag entgegenwirken, wäre denkbar. Als weitere Vorgehensweise wäre das Einbringen von anderen Elementen mit geeignetem Ionenradius wie z. B. Calcium möglich. Hierbei wäre ebenfalls ein Prozess ausgehend von pulverförmigen Materialien denkbar, um definierte Anteile des Dotierelements mit ausreichender Verteilung einzubringen. Die relativ niedrige Schmelztemperatur von Bi_2O_3 wäre mit 817°C [303] für ein anschließendes Sinterverfahren ebenfalls förderlich. Durch eine solche Methode könnte prinzipiell nachgewiesen werden, mit welchem Element eine Dotierung von Bi_2O_3 möglich wäre.

8.8 Zusammenfassung

In den jeweiligen Abschnitten dieses Kapitels wurden zunächst die Resultate der Messungen an dünnen Bi_2O_3 -Schichten dargestellt, welche mittels reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden. Die Charakterisierung der Proben umfasste dabei die elektronischen Eigenschaften an Ober- und Grenzflächen, welche mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie durchgeführt wurde. Des Weiteren wurden die optischen, elektrischen sowie strukturellen Eigenschaften der Schichten untersucht und abschließend ein photovoltaischer Effekt des Materials mit Hilfe von testweise hergestellten Solarzellen-Strukturen bestätigt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden anschließend Proben präpariert, bei denen die Bi-Kationen teilweise durch Ni bzw. Co ersetzt wurden. Diese Schichten wurden daraufhin ebenfalls mit den oben genannten Methoden charakterisiert.

Für Bi_2O_3 ergab sich ein deutlicher Zusammenhang der Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau mit dem Sauerstoff-Gehalt im Prozessgas während der Abscheidung. Hierbei wurden Werte zwischen 0,7 und 2 eV bestimmt. Mit der Verringerung dieser Differenz ist eine Phasenumwandlung verbunden, die auch mittels

XRD-Messungen bestätigt werden konnte und sich ebenfalls auf die optischen Eigenschaften der Schichten auswirkt. Durch Transmissions-Messungen konnten dabei Bandlücken zwischen 2,3 und 3,1 eV bestimmt werden. Aufgrund dieser relativ hohen Werte in Kombination mit der nur schwach ausgeprägten intrinsischen Dotierung der Proben verfügten die Bi₂O₃-Schichten über eine zu geringe elektrische Leitfähigkeit, um sie mit dem verwendeten Vier-Punkt-Aufbau charakterisieren zu können. An einigen Proben wurde jedoch Impedanz-Spektroskopie durchgeführt, die Werte im Bereich von ca. 80 bis 2100 MΩ ergaben. Infolgedessen wurden Versuche durchgeführt, um die Leitfähigkeit durch Ag-Dotierung zu erhöhen, welche jedoch nicht den gewünschten Erfolg erzielen konnten. Die hergestellten Solarzellen mit Bi₂O₃-Absorber lieferten relativ hohe offene Klemmspannungen von bis zu 683 mV bei gleichzeitig geringen Kurzschlussstromdichten von unter 1 mA/cm².

Im Falle von BiNiO konnte ein Zusammenhang zwischen der Form des Ni 2p-Signals und dem Kationen-Verhältnis beobachtet werden. Dies wurde auf die benachbarte NiO₆-Cluster zurückgeführt, deren Wechselwirkung durch die zunehmende Anwesenheit von Bi gestört wird. Des Weiteren bestand eine schwache Abhängigkeit des Abstandes zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau vom Kationen-Verhältnis. Hier wurde eine Variation von ca. 400 meV beobachtet mit einem Minimum bei einem BBN-Wert von knapp über 50 %. Gleichzeitig zeigte jedoch die Bandlücke eine sehr starke Abhängigkeit vom Kationen-Verhältnis, was sich in einer Variation der Werte zwischen 1,2 und 3,3 eV widerspiegelt. Auch hier ergibt sich ein Minimum knapp oberhalb von 50 % Bismut- zu Nickel-Verhältnis. Es ist daher zu schließen, dass die Variation der Bandlücke zum größten Teil durch eine Veränderung des Leitungsband-Minimum stattfindet. Der spezifische Widerstand der Schichten zeigte wiederum eine exponentielle Abhängigkeit von der Größe der Bandlücke, wodurch die elektrischen sowie optischen Messungen in guter Übereinstimmung miteinander stehen. Solarzellen unter Verwendung von BiNiO-Absorbern mit einem BBN-Wert von ca. 50 % zeigten im Vergleich zu Bi₂O₃-Zellen eine bis zu dreifach höhere Kurzschlussstromdichte bei jedoch gleichzeitig niedrigeren offenen Klemmspannungen. Daher konnte insgesamt keine Verbesserung des Wirkungsgrades erzielt werden.

Die XPS-Charakterisierung der BiCoO-Schichten ergab ebenfalls eine Variation der Form des Co 2p-Signals. Hierbei konnte ein Zusammenhang zum Oxidationszustand des Cobalts hergestellt werden. Die Anwesenheit von Co²⁺ bzw. Co³⁺ konnte mit dem Auftreten einer jeweils definierten Satellitenstruktur in Verbindung gebracht werden. Das Absorptionsverhalten zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Kationen-Zusammensetzung des Materials. Bei höheren Bi-Anteilen wurde ein optischer Übergang bei ca. 0,8 eV unterdrückt, was eine Erhöhung der Bandlücke zur Folge hatte. Der spezifische elektrische Widerstand zeigte wiederum einen exponentiellen Zusammenhang mit der Größe der Bandlücke, die BiCoO-Schichten verfügen hierbei jedoch

im Vergleich zu BiNiO um ca. zwei Größenordnungen geringere Werte bei Kationen-Verhältnissen von etwa 50 %. Die Solarzellen mit einer BiCoO-Schicht in der Funktion als Absorbermaterial zeigen ein gutes gleichrichtendes Verhalten. Bei maximal 427 mV offener Klemmspannung und gleichzeitig einer Kurzschlussstromdichte von $0,58 \text{ mA/cm}^2$ stellten diese die besten Solarzellen dar, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und charakterisiert worden sind.

Im Allgemeinen konnte also ausgehend von Bi_2O_3 durch Variation der Kationen-Zusammensetzung ein deutlicher Einfluss auf die Materialeigenschaften der dünnen Schichten genommen werden. Vor allem die Möglichkeit zur Anpassung der Bandlücke spielt eine wichtige Rolle sowohl für das Absorptionsverhalten der Proben als auch für die Bandanpassungen zu den jeweiligen Kontaktmaterialien. Im Zusammenspiel mit den elektrischen Eigenschaften der Materialien hat dies wiederum einen starken Einfluss auf die Kennwerte der untersuchten Solarzellen. Für alle verwendeten Absorbermaterialien konnte daher erstmals ein photovoltaischer Effekt nachgewiesen werden.

9 Ergebnisse zu dünnen ZnON-Schichten

Im vorangegangenen Kapitel wurden oxidische Materialien untersucht, bei denen die Art und das Mengenverhältnis der Kationen variiert wurden. Der Einfluss dieser Veränderungen, vor allem in Hinsicht auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der Materialien, wurde im Anschluss untersucht. Im folgenden Kapitel soll nun ein Materialsystem vorgestellt werden, bei dem die Schichteigenschaften durch Variation der Anionen-Zusammensetzung beeinflusst werden können. Dieses besteht aus einer Mischung von Zinkoxid (ZnO) und Zinknitrid (Zn_3N_2) und wird als Zinkoxinitrid (ZnON) bezeichnet (vergleiche 3.8).

Die Präparation der ZnON-Proben erfolgte mittels reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung ausgehend von einem metallischen Zn-Target und unter Verwendung von Sauerstoff und Stickstoff als Reaktivgase. Der hierzu verwendete Parameterraum kann in Abschnitt 6.2.1 eingesehen werden. Alle ZnON-Proben wurden im DAISY-SOL hergestellt und anschließend mit Hilfe von PES untersucht. Des Weiteren folgte eine Charakterisierung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten.

Alle Ergebnisse hierzu sind im folgenden Kapitel dargestellt. Des Weiteren soll auf die Stabilitätsprobleme des Materials unter Umgebungsbedingungen eingegangen werden. Eine Zusammenstellung ausgewählter Schichten ist in Tabelle 9.1 zu finden. Neben der Zusammensetzung des Prozessgases und der Depositionsrate sind hier einige Ergebnisse der PES-Charakterisierung zu finden. Der modifizierte Auger-Parameter AP, die Bindungsenergien der Rumpfniveaus, sowie die mit UPS bestimmten Werte des Valenzband-Maximums sind ebenfalls angegeben. Eine weitere wichtige Größe ist der prozentuale Sauerstoffanteil der Schichten im Verhältnis zu deren Stickstoffanteil ($((\text{O}/(\text{O}+\text{N}))\cdot 100)$). Dieser Wert wurde aus der Stöchiometrie-Bestimmung mittels XPS errechnet und ist sowohl in Tabelle 9.1 als auch im folgenden Verlauf der Arbeit mit OON-Wert abgekürzt. Alle Proben wurden mit einer Depositionszeit von 60 min abgeschieden, bis auf diejenigen, deren Daten in Tabelle 9.1 in grau aufgeführt sind. Für diese betrug die Depositionszeit lediglich 30 min.

Tabelle 9.1: Depositionsbedingungen und XPS-Ergebnisse dünner ZnON-Schichten. Für die Prozessgas-Zusammensetzung sind die prozentualen Anteile von Ar, O₂ und N₂ angegeben. Die Werte für die Depositionsrates R sind in nm/min aufgelistet. Das prozentuale Verhältnis der Schichten zwischen Sauerstoff und Stickstoff ist mit OON abgekürzt. Alle Angaben zum modifizierten Auger-Parameter AP, sowie Bindungsenergien der Rumpfniveaus und der Valenzband-Maxima VBM sind in eV dargestellt.

Ar	O ₂	N ₂	R	OON	AP	Zn 2p _{3/2}	O 1s	N 1s	VBM
90	10	0	7,75	100	2010,08	1022,00	530,74	-	3,20
90	5	5	0,84	100	2010,15	1021,54	530,25	-	2,61
50	5	45	5,29	94	2010,21	1021,36	530,12	-	2,65
25	2,5	72,5	6,28	76	2010,74	1021,31	529,94	395,95	1,23
47,5	2,5	50	8,73	75	2010,66	1021,24	529,90	395,88	1,26
43	2	55	6,67	73	2010,75	1021,25	529,90	395,91	1,31
34	1	65	6,25	56	2011,17	1021,58	530,14	396,13	1,17
38,5	1,5	60	6,88	53	2010,99	1021,42	529,99	395,96	1,13
31,75	0,75	67,5	3,91	52	2011,10	1021,63	530,18	396,11	0,89
31,75	0,75	67,5	4,10	51	2011,23	1021,56	530,13	396,12	1,16
29,5	0,5	70	11,80	45	2011,34	1021,58	530,19	396,21	1,18
25	0	75	10,53	27	2011,49	1021,59	-	396,38	1,00
0	0	100	9,40	24	2011,50	1021,63	-	396,37	1,03

9.1 PES-Analyse

Die in Abbildung 9.1 dargestellten Übersichtsspektren wurden unter Anregung mit Mg K_α-Strahlung gemessen und stammen von vier Proben mit unterschiedlichem OON-Verhältnis. Die Zusammensetzung der Proben wurde aus den integrierten Flächen der mit XPS gemessenen Emissionslinien bestimmt. Es ist zu beachten, dass der atomare Anteil an Zink bei den angegebenen Verhältnissen von Sauerstoff und Stickstoff nicht berücksichtigt wurde.

Alle beobachteten Emissionslinien konnten den gewünschten Elementen Zn, O und N zugeordnet werden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass im Rahmen der Nachweisgrenzen reine ZnON-Schichten hergestellt werden konnten. Bereits in den Übersichtsspektren sind deutliche Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen zwischen Sauerstoff- und Stickstoff-Emission zu erkennen. Um das Erscheinungsbild und die energetische Lage der elementspezifischen Signale genauer analysieren zu können, sind diese in Abbildung 9.2 für die selben Proben dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren normiert. Die Valenzbänder für Schichten mit unterschiedlichem OON-Verhältnis sind ebenfalls gezeigt. Diese wurden jedoch nicht normiert. Zunächst ist zu bemerken, dass die Probe mit einem OON-Wert von 25 % in reinem

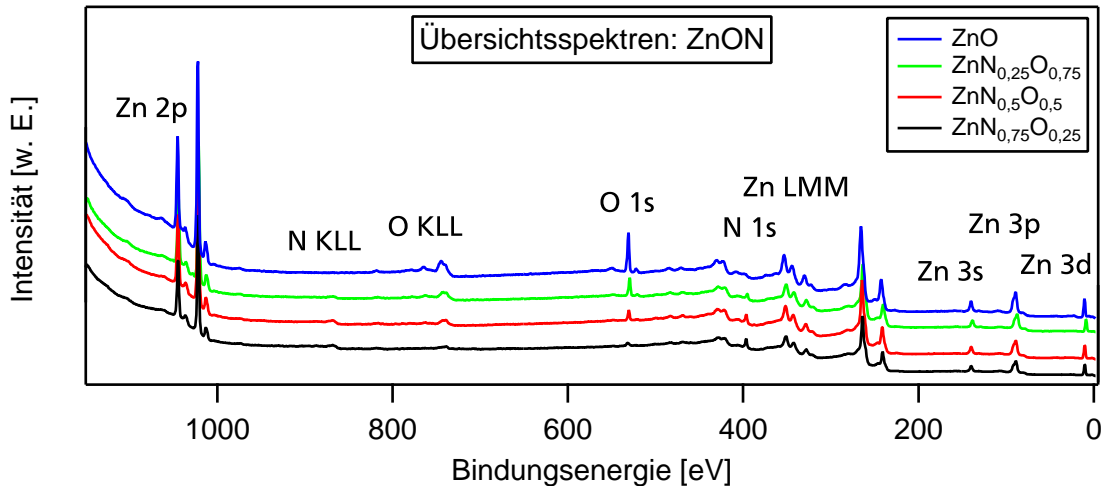


Abbildung 9.1: Zusammenstellung der Übersichtsspektren von ZnO- bzw. ZnON-Schichten mit unterschiedlichem Sauerstoff zu Stickstoff Verhältnis. Die Spektren zugehörig zu Proben mit 25, 50, 75 und 100 % Sauerstoff sind in schwarz, rot, grün bzw. blau dargestellt. Die Messung der Spektren erfolgte unter Anregung mit Mg K_{α} -Strahlung.

Stickstoff, ausgehend von einem metallischen Zn-Target, hergestellt wurde. Der Sauerstoff in der Schicht muss also von sauerstoffhaltigen Rückständen in der Kammer oder von ZnO auf der Target-Oberfläche, welches durch einen vorangegangenen Reinigungsschritt nicht entfernt werden konnte, stammen. Dies deutet bereits auf die hohe Reaktionsbereitschaft von Zn und O hin, auf die im Folgenden noch näher eingegangen werden soll. Das gemessene Signal im N 1s-Spektrum der ZnO-Probe stammt hingegen von einer Zn LMM Auger-Emission und deutet nicht auf die Anwesenheit von Stickstoff hin.

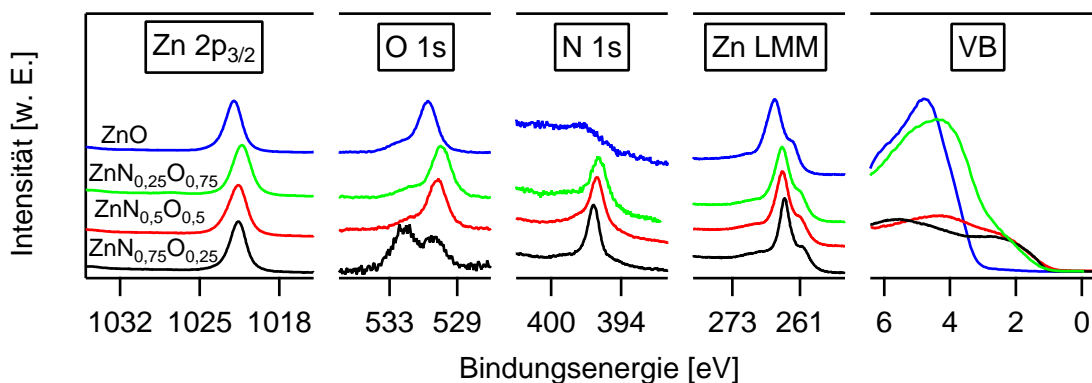


Abbildung 9.2: Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren von ZnO- bzw. ZnON-Schichten mit unterschiedlichem Sauerstoff-Anteil. Alle Spektren, mit Ausnahme der Valenzband-Region, wurden normiert. Die Messung der Spektren erfolgte unter Anregung mit Mg K_{α} -Strahlung.

Die Zn $2p_{3/2}$ -Emission verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffgehalt zunächst zu geringeren Bindungsenergien. Für reines ZnO ist jedoch eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Dieses Verhalten ist auch bei den übrigen Rumpfniveau-Linien zu erkennen. Eine Erklärung hierfür liefert die Entwicklung des Valenzband-Maximums. Dieses unterscheidet sich bei den stickstoffhaltigen Proben nur sehr gering, ist jedoch für ZnO um etwa 2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Bei Betrachtung der Energiedifferenz zwischen Valenzband-Maximum und den Rumpfniveau-Emissionen ergibt sich daher eine kontinuierliche Veränderung mit steigendem Sauerstoffanteil der Schichten. Des Weiteren sind die Spektren der Proben mit 50 und 75 % OON durch das Vorhandensein von sowohl ausreichend Zn-N- als auch Zn-O-Bindungen leicht verbreitert.

Die Form der O 1s-Emission weist ab einem OON-Wert von 50 % keine Änderung mehr auf. Bei einem Wert von 25 % ist die Komponente bei höheren Bindungsenergien stärker ausgeprägt als die Hauptemission. Bei den anderen Spektren gestaltet sich diese Komponente lediglich als Schulter, die dem Sauerstoff an der Oberfläche der Probe zugeordnet werden kann [264]. Dies spricht dafür, dass die Probe mit einem OON-Wert von 25 % nach der Abscheidung an der Oberfläche oxidiert ist.

Sowohl das N 1s- als auch das Zn LMM-Signal weisen eine leichte Verbreiterung mit zunehmendem Sauerstoffanteil der Schichten auf. Bei der Zn Auger-Emission ist außerdem eine Verstärkung der Schulter bei geringeren Bindungsenergien zu beobachten. Am deutlichsten wird jedoch die Valenzband-Struktur der Proben beeinflusst. Bereits 25 % Stickstoff genügen, um das Valenzband-Maximum deutlich näher in Richtung des Fermi-Niveaus zu bringen. Dies geschieht durch das Einbringen von N 2p-Zuständen oberhalb des Valenzband-Maximums von ZnO.

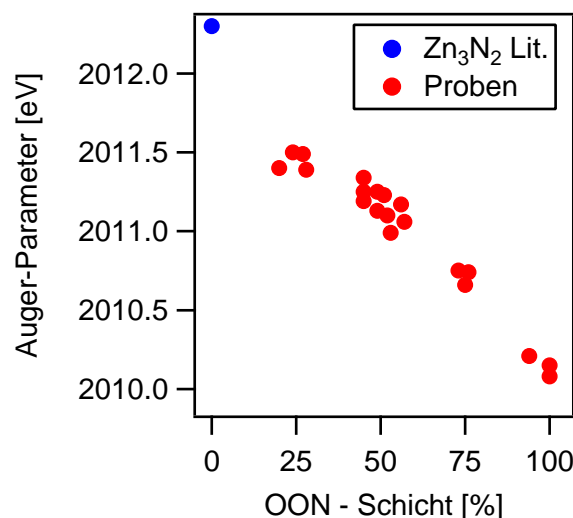


Abbildung 9.3: Modifizierter Auger-Parameter in Abhängigkeit des Sauerstoff-Anteils von ZnON-Schichten.

In Abbildung 9.3 ist der modifizierte Auger-Parameter (siehe Abschnitt 4.2.2) über dem OON-Wert der Schichten aufgetragen. Da reines Zn_3N_2 nicht abgeschieden werden konnte, wurde hierfür ein Literaturwert verwendet [146]. Es ergibt sich eine lineare Abnahme des Auger-Parameters mit zunehmendem Sauerstoffanteil, was diesen zu einer guten Kenngröße für die Oxidierung bzw. Nitridierung von Zink macht.

Auf der linken Seite in Abbildung 9.4 ist das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff in den abgeschiedenen ZnON-Schichten über der Zusammensetzung des Prozessgases aufgetragen. Bereits 10 % Sauerstoff genügen um die Schichten nahezu vollständig zu oxidieren. Dies zeigt, dass Zn bevorzugt mit Sauerstoff reagiert, was zu Stabilitätsproblemen der Zn_3N_2 - und ZnON-Schichten führt, auf die in Abschnitt 9.4 näher eingegangen wird.

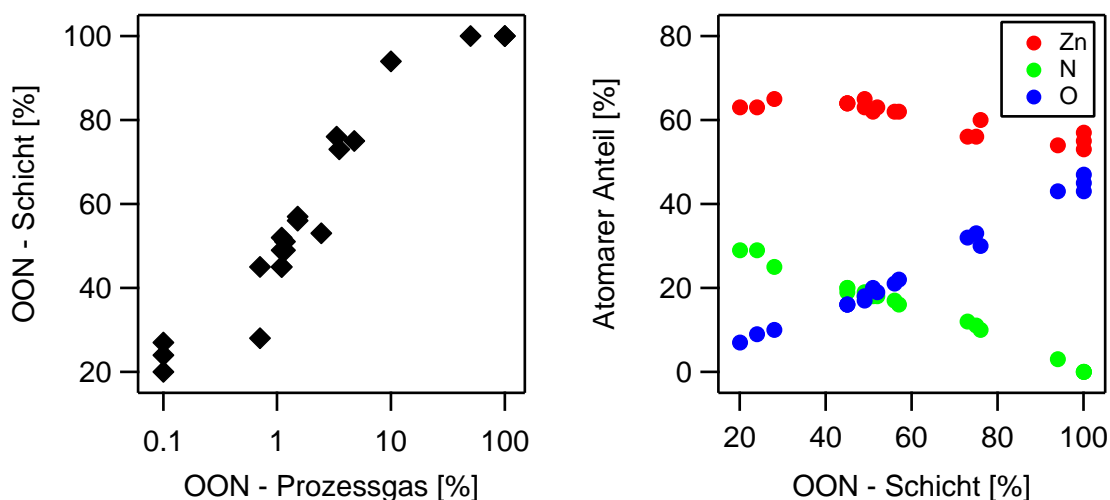


Abbildung 9.4: Atomare Zusammensetzung der ZnON-Schichten. Auf der linken Seite ist das Sauerstoff zu Stickstoff Verhältnis der Schichten über der Gaszusammensetzung während der Abscheidung aufgetragen. Rechts sind die atomaren Anteile von Zn, N und O über dem OON-Wert der Schichten gezeigt.

Die rechte Seite von Abbildung 9.4 zeigt den atomaren Anteil an Zink, Stickstoff und Sauerstoff verschiedener ZnON-Schichten in Abhängigkeit des OON-Verhältnisses. Es ist zu erkennen, dass dieses zwischen 20 und 100 % Sauerstoff-Gehalt durchgängig variiert werden konnte. Dabei fällt auf, dass der Zn-Anteil mit zunehmendem OON-Wert leicht abnimmt. Dies liegt am unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnis von Zn_3N_2 und ZnO . Die prozentualen Anteile von Zn stimmen mit Werten zwischen 65 und 53 % gut mit den erwarteten Werten zwischen 60 und 50 % überein, auch wenn die Anzahl an Metallatomen wie schon im Falle von CuO , Bi_2O_3 und NiO leicht überbewertet wird. Die Austrittsarbeiten der ZnON-Schichten wurden aus UPS-Messungen der Sekundärelektronenkanten bestimmt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 9.5 auf der linken Seite gezeigt. Für stickstoffreiche Proben ergeben sich Werte zwischen 4,11 und 3,64 eV.

Ab einem Sauerstoffgehalt von etwa 50 % wurden Austrittsarbeiten zwischen 4,40 und 5,14 eV bestimmt. Die Streuung der Werte ist in beiden Bereichen mit ungefähr 0,5 eV recht hoch, dennoch ist die Erhöhung der Austrittsarbeit bei sauerstoffreichen Schichten eindeutig zu erkennen.

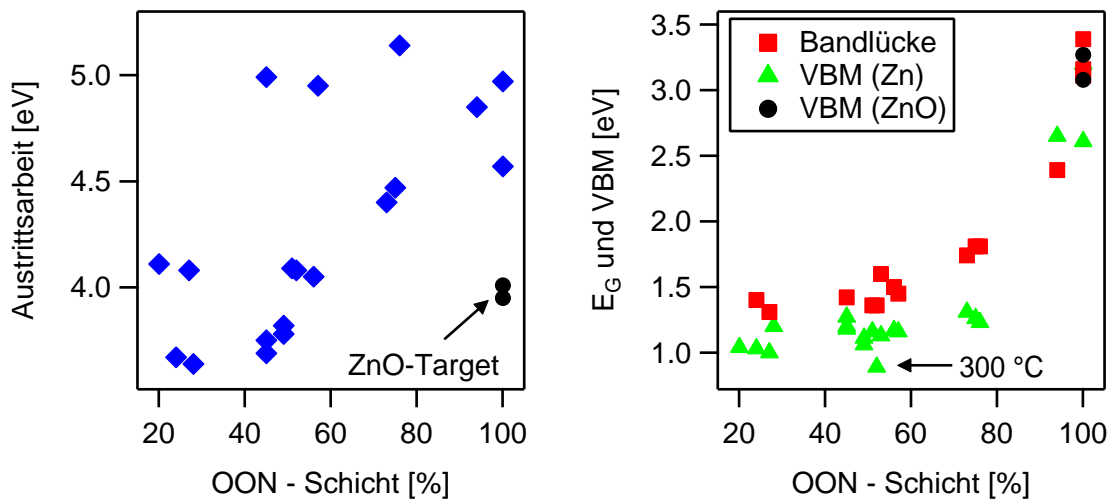


Abbildung 9.5: Austrittsarbeit, Valenzband-Maximum und Bandlücke in Abhängigkeit des Sauerstoff-Gehalts von ZnON-Proben. Ergebnisse zu Schichten, die ausgehend von einem oxidischen ZnO-Target abgeschieden wurden, sind mit schwarzen Kreisen dargestellt.

Zum Vergleich sind ebenfalls die Austrittsarbeiten zweier Proben aufgetragen, die ausgehend von oxidischen ZnO-Targets hergestellt wurden. Diese zeigen Werte von ungefähr 4 eV und besitzen somit wesentlich geringere Austrittsarbeiten als ZnO-Schichten, die reaktiv abgeschieden wurden. Frank Säuberlich konnte in seiner Dissertation zeigen, dass ZnO unter eher reduzierenden Abscheidebedingungen mit einer Zn-terminierten Oberfläche aufwächst und dadurch eine niedrigere Austrittsarbeit aufweist als in oxidierender Atmosphäre [304]. Dies ist in Übereinstimmung mit den hier dargestellten Ergebnissen, da die Schichten ausgehend von einem ZnO-Target mit nur 3 % Sauerstoff im Prozessgas hergestellt wurden.

Die zugehörigen Valenzband-Maxima der Proben sind auf der rechten Seite von Abbildung 9.5 über dem OON-Verhältnis aufgetragen. Für stickstoffreiche Proben ergeben sich hier Werte von ca. 1 eV, mit Ausnahme einer Probe, die bei einer Substrat-Temperatur von 300 °C abgeschieden wurde. Es zeigt sich ein zunächst geringer Anstieg des Valenzband-Maximums mit steigendem Sauerstoff-Anteil der Schichten bis etwa 80 %. Darüber hinaus kommt es zu einer starken Vergrößerung auf über 2,5 eV. Die Valenzband-Maxima für von oxidischen Targets abgeschiedenen Proben sind erneut durch schwarze Kreise dargestellt und zeigen noch höhere Werte von über 3 eV. Auch dies spricht für reduzierende Abscheidebedingungen, unter denen die Wahr-

scheinlichkeit zur Bildung von Sauerstoffleerstellen steigt, wodurch das Material einen n-halbleitenden Charakter entwickeln kann [62].

Im selben Graphen ist ebenfalls die Bandlücke der Schichten in Abhängigkeit des OON-Verhältnisses aufgetragen. Genauere Informationen zur Bestimmung der Bandlücke können Abschnitt 9.2 entnommen werden. Die Größe der Bandlücke zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Gehalt der Schichten wie das Valenzband-Maximum. Zwischen 40 und 80 % Sauerstoff-Anteil ist lediglich ein etwas stärkerer Anstieg der Werte zu beobachten. Dies spricht dafür, dass die N 2p-Zustände, welche sich bei geringeren Bindungsenergien als die O 2p-Zustände befinden, hauptverantwortlich für eine Verringerung der Bandlücke bei steigendem Stickstoff-Anteil sind. Demzufolge wird im ZnON-Mischsystem hauptsächlich die Valenzband-Struktur variiert, während das Leitungsband weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Dies ist aufgrund des vorwiegend anionischen Charakters des Valenzbandes auch so zu erwarten.

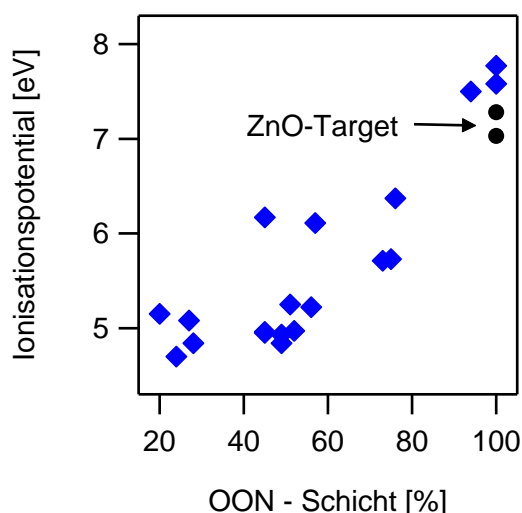


Abbildung 9.6: Ionisationspotential in Abhängigkeit des Sauerstoff-Gehaltes von ZnON-Proben. Ergebnisse zu Schichten, die ausgehend von einem oxidischen ZnO-Target abgeschieden wurden, sind mit schwarzen Kreisen dargestellt.

Da der Sauerstoff-Gehalt der ZnON-Schichten kontinuierlich variiert wurde, ist auch eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Proben wahrscheinlich. Um dies zu überprüfen, wurde das Ionisationspotential der ZnON-Schichten bestimmt und in Abbildung 9.6 über dem OON-Verhältnis aufgetragen. Für reines ZnO ergeben sich hierbei Werte von bis zu 7,7 eV für reaktiv abgeschiedene Proben. Proben von einem oxidischen Target zeigen leicht niedrigere Ionisationspotentiale im Bereich von 7,2 eV, was für eine stärkere Zn-Terminierung dieser Proben spricht [304].

Mit steigendem Stickstoff-Gehalt der Schichten nimmt deren Ionisationspotential kontinuierlich ab, bis es schließlich ab einem OON-Verhältnis von ungefähr 50 % Werte

zwischen 4,70 und 5,25 eV annimmt. Dies könnte ebenfalls durch eine gesteigerte Zn-Terminierung der Oberfläche erklärt werden. Der Unterschied in der Elektronegativität zwischen Stickstoff und Sauerstoff von 0,43 übt jedoch vermutlich einen größeren Einfluss auf das Ionisationspotential der Proben aus [305]. Die niedrigere Elektronegativität von Stickstoff führt zu weniger polaren Bindungen an der Oberfläche, wodurch die Austrittsarbeit der Schichten abnimmt. Gleichzeitig nimmt auch die Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau durch das Einbringen von N 2p-Zuständen ab. Beides trägt zu der Verringerung des Ionisationspotentials bei.

Infolgedessen ergibt sich eine bemerkenswert hohe Differenz im Ionisationspotential zwischen Zinkoxid und Zinknitrid von bis zu 3 eV. In der Literatur sind Berechnungen zu den Werten beider Materialien zu finden, die 4,2 eV für Zn_3N_2 bzw. 7,7 eV für ZnO ergeben [306]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Werte. Eine vergleichende Betrachtung der entsprechenden Ga-Verbindungen ergibt Ionisationspotentiale von 9,4 eV für Ga_2O_3 [307] und 6 bis 6,9 eV für GaN [308]. Daraus folgt eine Differenz von bis zu 3,4 eV und ist somit ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Messungen der Zn-Verbindungen.

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung von Unterschieden im Ionisationspotential bietet ein Vergleich der Energien der Atom-Orbitale, welche das Valenzband-Maximum bilden. Hierzu wurden Berechnungen von Harrison *et al.* durchgeführt, die streng genommen nur für kovalente Bindungen in einer Zinkblende-Struktur gelten, jedoch näherungsweise verwendet werden können [309]. Im Falle von ZnON sind dabei die Energien der O 2p- und N 2p-Orbitale miteinander zu vergleichen, welche Werte von 14,13 bzw. 11,47 eV annehmen [310]. Daraus ergibt sich eine Differenz von 2,66 eV. Unter Berücksichtigung des Unterschieds in der Austrittsarbeit zwischen Zn_3N_2 und ZnO von im Mittel ca. 1 eV, ergibt sich mit 3,66 eV ebenfalls ein vergleichbarer Wert zur experimentell bestimmten Differenz im Ionisationspotential.

9.2 Bandlückenbestimmung

Die Bandlücken der ZnON-Schichten wurden mit Hilfe von UV/VIS/NIR-Transmissions-Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 9.7 dargestellt. Die Farbkodierung ist dem Sauerstoff-Gehalt der Schichten zugeordnet. Im Allgemeinen steigt der OON-Wert von blau (über grün und orange) nach rot an. Eine Besonderheit stellen hierbei die schwarzen Messkurven dar. Die zugehörige Probe zeigte direkt nach der Abscheidung ein OON-Verhältnis von 20 % und war somit stickstoffreich. Die Schicht wurde jedoch erst nach längerer Lagerung an Luft optisch charakterisiert, was zu einer vollständigen Oxidierung des Materials führte (siehe Abschnitt 9.4). Diese Probe zeigte mit 3,39 eV die größte Bandlücke aller untersuchten Schichten.

Im oberen Teil von Abbildung 9.7 ist die prozentuale Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge für Proben mit unterschiedlichem Sauerstoff-Gehalt aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Einbruch der Transmission, je nach Probe, in einem großen Wellenbereich zwischen 375 und 1050 eV stattfindet. Bereits hier ist eine Abhängigkeit vom Sauerstoff zu Stickstoff Verhältnis der Schichten zu erkennen, wenngleich der Einfluss der Schichtdicke noch nicht berücksichtigt wurde.

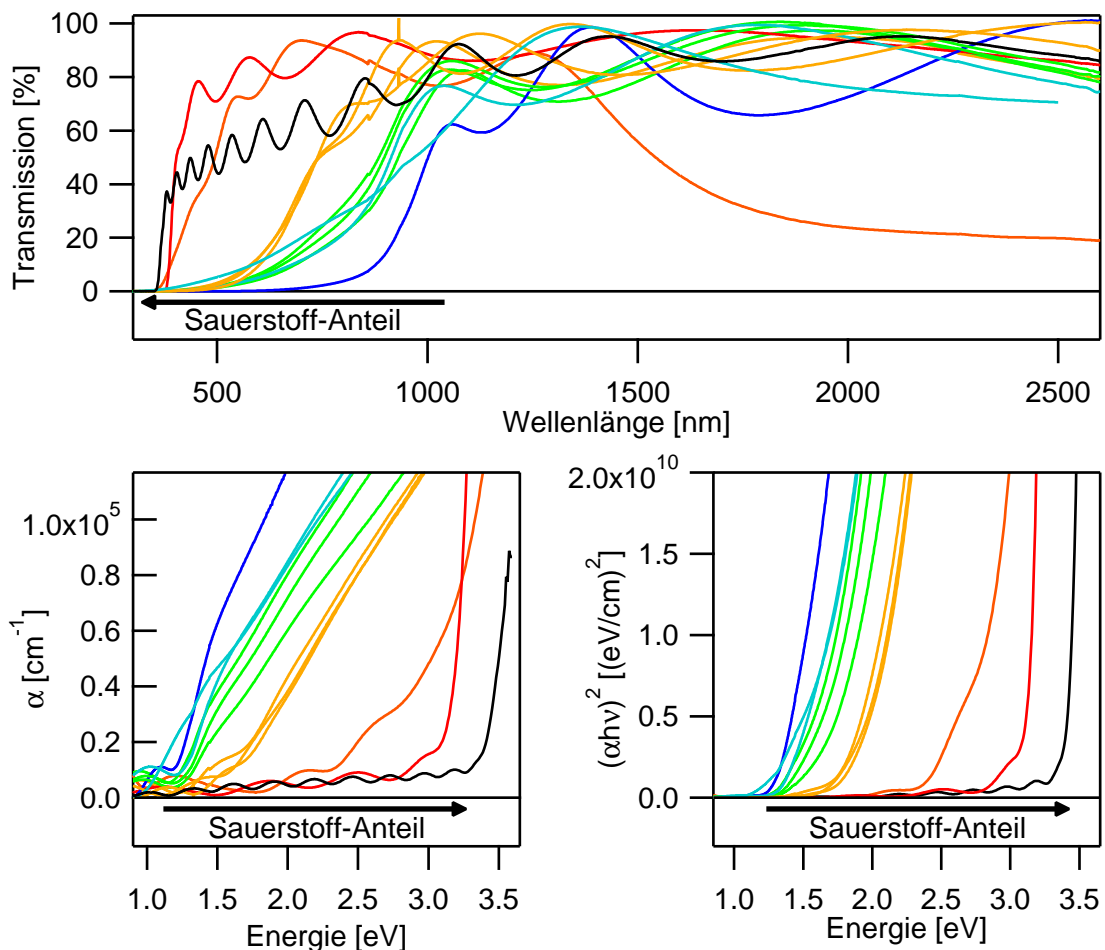


Abbildung 9.7: Ergebnisse der Bandlückenbestimmung von dünnen ZnON-Schichten. Die gemessenen Transmissions-Spektren sind im oberen Diagramm dargestellt. Weiterhin sind die daraus resultierenden Absorptionskoeffizienten (unten links) sowie ein Tauc-Plot für direkte Übergänge (unten rechts) in Abhängigkeit der Energie aufgetragen. Die Farbkodierung ist für alle drei Diagramme einheitlich und weist von blau (über grün und orange) nach rot auf eine Erhöhung des Sauerstoff-Gehalts der Schichten hin.

Eine weitere Besonderheit zeigt die in orange dargestellte Messkurve der Transmission. Hier kommt es zu einer starken Absorption im Infrarotspektrum. Dies zeigt sich typischerweise, wenn ein Material über eine große Menge an freien Ladungsträgern verfügt und es somit zu einer Anregung von Plasmonen kommen kann. Ein solches Phänomen wird beispielsweise auch für ITO beobachtet, bei dem es sich um einen hoch dotier-

ten entarteten n-Halbleiter handelt [311]. Bei einem Vergleich der optisch bestimmten Bandlücke von 2,39 eV mit dem UPS Valenzband-Maximum von 2,65 eV der soeben beschriebenen Probe fällt auf, dass es sich auch hierbei um einen entarteten n-Halbleiter handelt.

Aus den Transmissions-Messungen wurden, in Kombination mit den profilometrisch bestimmten Schichtdicken, die Absorptionskoeffizienten der Schichten bestimmt, welche links unten in Abbildung 9.7 in Abhängigkeit der Photonenenergie aufgetragen sind. Diese zeigen relativ hohe Werte in einer Größenordnung von bis zu 10^5 cm^{-1} , was auf einen direkten optischen Übergang schließen lässt und in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten ist [154].

Ausgehend von den Absorptionskoeffizienten wurden Tauc-Plots für die jeweiligen Proben erstellt, welche in Abbildung 9.7 auf der rechten Seite unten dargestellt sind. Hier zeigt sich der deutliche Einfluss des Sauerstoff-Anteils der Schichten auf deren Bandlücke, welcher bereits in Abbildung 9.5 gezeigt wurde. Schichten mit einem OON-Wert von 50 % oder niedriger zeigen Bandlücken im Bereich von 1,3 bis 1,6 eV, was sie zu guten Absorbermaterialien im sichtbaren Wellenlängenspektrum macht. In der Literatur sind sehr ähnliche Werte für die optischen Übergänge von ZnON-Schichten veröffentlicht [154]. Dass Oxide in der Regel eine relativ hohe Bandlücke besitzen, ist vorrangig mit der hohen Elektronegativität von Sauerstoff zu begründen. Dies führt zu einem ionischen Charakter der Bindung zu einem Metallatom. Durch Substitution des Sauerstoffs mit Stickstoff kann die Ionizität verringert werden, was eine Verringerung der Bandlücke zur Folge hat.

9.3 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Leitfähigkeit der ZnON-Schichten wurden in Van-der-Pauw- sowie in einer linearen Vierpunkt-Geometrie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.8 auf der linken Seite dargestellt. Für beide Messmethoden ergeben sich sehr ähnliche Resultate. Ausgehend von stickstoffreichen Schichten werden spezifische Leitfähigkeiten zwischen 10 und 100 S/cm beobachtet, was in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten zu Zn_3N_2 ist [146]. Mit steigendem Sauerstoffgehalt nimmt die Leitfähigkeit jedoch stark ab und erreicht für reines ZnO schließlich einen um acht Größenordnungen kleineren Wert von etwa 10^{-6} S/cm . Dieser ist wesentlich geringer als Literaturangaben zur Leitfähigkeit von ZnO [135, 137]. Die Ursache hierfür liegt in der niedrigen Dotierung und somit auch der geringen Ladungsträgerkonzentration der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten. Des Weiteren führt die Abscheidung über Kathodenzerstäubung vermutlich zu einer hohen Korngrenzendichte im ZnO, was ebenfalls die Leitfähigkeit der Schichten verringert [62].

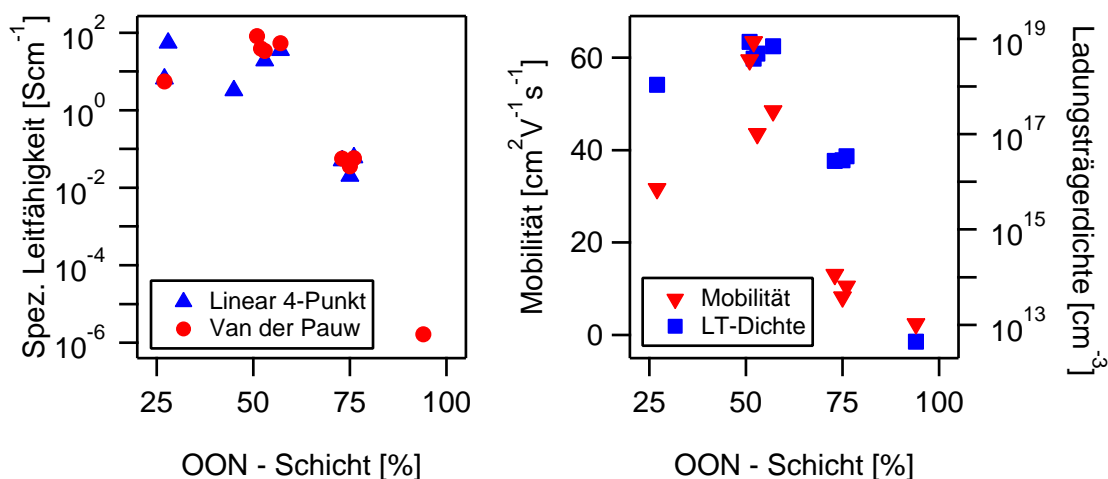


Abbildung 9.8: Spezifische Leitfähigkeit (links), Mobilität und Ladungsträgerkonzentration (rechts) in Abhängigkeit des Sauerstoff zu Stickstoff Verhältnisses dünner ZnON-Schichten. Die Messungen der Leitfähigkeit wurden in Van-der-Pauw- sowie in einer linearen Vierpunkt-Geometrie durchgeführt.

Um zu klären wie sich die Mobilität der Ladungsträger sowie deren Dichte auf die Leitfähigkeit der Schichten auswirkt, wurden zusätzlich Hall-Messungen durchgeführt. Beide Werte sind auf der rechten Seite in Abbildung 9.8 in Abhängigkeit des Anionen-Verhältnisses aufgetragen. Hierbei wurde die Ladungsträgerkonzentration logarithmisch dargestellt. Für N-reiche Proben und für reines ZnO werden Mobilitäten von ungefähr 30 bzw. 2 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ beobachtet. Ein Maximalwert von über 60 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ wird für Schichten mit einem OON-Wert von 50 % erreicht. In der Literatur sind Werte derselben Größenordnung zu finden. Ebenfalls wird von Mobilitäten von bis zu 100 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ berichtet [154, 312].

Über den gleichen OON-Bereich ändert sich die Ladungsträgerdichte um sechs Größenordnungen. Für Schichten bis leicht über 50 % Sauerstoff ergeben sich Werte von 10^{18}cm^{-3} . Mit weiter ansteigendem Sauerstoff-Anteil verringert sich die Ladungsträgerdichte bis hin zu 10^{12}cm^{-3} für reines ZnO. Die hohen Ladungsträgerdichten für Proben mit einem OON-Wert von 50 % sind in guter Übereinstimmung mit den XPS- bzw. optischen Messungen, die auf einen entarteten Halbleiter hinweisen.

9.4 Stabilitätsprobleme von ZnON

Wie bereits erwähnt zeigen die ZnON-Schichten Stabilitätsprobleme bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen. Bei einem Vergleich der Bildungsenthalpien der beiden Grundmaterialien zeigt sich, dass bei der Entstehung von ZnO mit $-350,5 \text{ kJ/mol}$ [280] wesentlich mehr Energie freigesetzt wird als bei Zn_3N_2 mit $-22,6 \text{ kJ/mol}$ [313]. Somit

stellt ZnO eine wesentlich stabilere Verbindung dar, woraus folgt, dass ZnON zur Oxidation neigt.

Es wird berichtet, dass Zn_3N_2 unter Luftabschluss, wie es z. B. unter Vakuumbedingungen der Fall ist, stabil ist [151], was auch für die dünnen ZnON-Schichten bestätigt werden konnte. Diese zeigten bei längerer Lagerung in Vakuum keine Veränderungen. Ebenfalls wird berichtet, dass Zn_3N_2 unter Umgebungsbedingungen hauptsächlich mit Luftfeuchtigkeit nach folgender Gleichung reagiert [151]:



Je höher nun der Ausgangsgehalt an Stickstoff in den ZnON-Schichten ist, desto stärker ist auch die Triebkraft zur Oxidation [151]. Da ZnO eine wesentlich größere Bandlücke besitzt, kann eine Veränderung sogar mit bloßem Auge anhand einer Entfärbung der Schichten beobachtet werden [153]. So wurden Proben mit unterschiedlichem Sauerstoff zu Stickstoff Verhältnis ungefähr zwei Monate nach der Abscheidung untersucht. Das Ergebnis hierzu ist in Abbildung 9.9 dargestellt. In guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben waren alle Schichten mit OON-Werten unter 50 % vollständig oxidiert. Proben mit höheren Sauerstoff-Anteilen zeigten nach wie vor starke Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum, wenn auch hier von einer leichten Oxidation ausgegangen werden muss. Um ZnON in Bauteilen wie Transistoren oder Solarzellen nutzen zu können, ist also eine Verkapselung notwendig, um das Material vor Oxidation zu schützen.

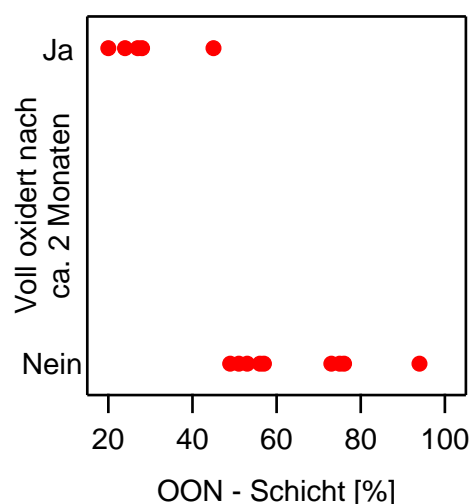


Abbildung 9.9: Oxidation von ZnON-Schichten durch Lagerung unter Umgebungsbedingungen.

9.5 Struktur der ZnON-Schichten

Die überwiegende Zahl der hergestellten ZnON-Proben wurde ungeheizt abgeschieden. Berichten der Literatur zufolge wachsen solche Schichten amorph auf. Selbst Proben, die bei 350 °C ausgeheizt wurden, zeigten keine Kristallisation [154, 312]. Es wird davon ausgegangen, dass die amorphe Phase durch das konkurrierende Aufwachsen zwischen dem kubischen Zn_3N_2 und dem hexagonal kristallisierenden ZnO zustande kommt [155]. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine ZnON-Schicht bei 300 °C Substrat-Temperatur hergestellt. Diese zeigte keine Auffälligkeiten in allen angewandten Charakterisierungsmethoden, bis auf eine etwas geringere Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau. Röntgendiffraktometrie wurde an den Proben jedoch nicht durchgeführt. Es existieren allerdings auch Berichte von kristallinen ZnON-Schichten [312]. Diese wurden ebenfalls durch Kathodenzerstäubung bei erhöhten Substrat-Temperaturen abgeschieden. Detailliertere Untersuchungen sind hier nötig, um den Einfluss der Kristallinität von ZnON auf die Schichteigenschaften, vor allem im Hinblick auf dessen Verwendung in photovoltaischen Anwendungen, zu analysieren.

9.6 Zusammenfassung

Dünne ZnON-Schichten wurden mittels reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung mit variablem Anionen-Verhältnis hergestellt. Die Proben wurden anschließend auf ihre optischen und elektrischen Eigenschaften, sowie hinsichtlich ihrer Bandstruktur und Bindungsverhältnisse untersucht. Dabei konnten zahlreiche Korrelationen zum Sauerstoff zu Stickstoff Verhältnis des Mischsystems gefunden werden.

So ist beispielsweise die direkte Bandlücke der Proben durch eine Steigerung des Sauerstoff-Anteils zwischen 1,31 und 3,39 eV veränderbar. Dies ist ein großer Vorteil für die Verwendung von ZnON in photosensitiven Bauteilen, da die Bandlücke an den Anwendungsbereich angepasst werden kann.

Die elektrischen Eigenschaften der Schichten konnten ebenfalls stark durch das Anionen-Verhältnis beeinflusst werden. Es ergaben sich Ladungsträgermobilitäten zwischen ungefähr 2 und $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Ladungsträgerdichten zwischen 10^{12} und 10^{18} cm^{-3} . Die Proben zeigten n-halbleitende Eigenschaften, was durch die Bandlückenbestimmung in Kombination mit der Messung des Valenzband-Maximums bestätigt werden konnte.

Die PES-Messungen ergaben Austrittsarbeiten im Bereich von 3,9 eV für stickstofffreie Schichten. Bei einem OON-Wert von ca. 50 % konnte ein sprunghafter Anstieg der

Austrittsarbeit auf im Mittel 4,8 eV beobachtet werden. Auch für die Differenz zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau kam es zu einem Anstieg von ca. 1 eV auf über 2,5 eV ab einem OON-Wert von 50 %. Der Anstieg verlief dabei annähernd parallel zur Entwicklung der Bandlücke, was mit dem anionischen Charakter des Valenzbandes begründet werden konnte. Durch die Möglichkeit der Abstimmung des Valenzband-Maximums sowie der Bandlücke über die Kontrolle des Anionen-Verhältnisses ist ebenfalls die Modifizierung von Bandanpassungen möglich.

Des Weiteren wurden die Ionisationspotentiale der ZnON-Schichten aus den PES-Messungen bestimmt. Für stickstoffreiche Proben wurden dabei vergleichsweise geringe Werte zwischen 4,70 und 5,25 eV erhalten. Mit steigendem Sauerstoff-Anteil ist ebenfalls ein Anstieg im Ionisationspotential bis hin zu einem maximalen Wert von 7,7 eV für reines ZnO zu beobachten. Somit ergibt sich eine bemerkenswert hohe Differenz zwischen Oxid und Nitrid von bis zu 3 eV.

Berichte von Stabilitätsproblemen des untersuchten Materials unter Umgebungsbedingungen konnten durch eigene Beobachtungen bestätigt werden. Zur Verwendung in Bauteilen muss also eine geeignete Verkapselung für ZnON entwickelt werden, die es hinreichend vor Oxidation, insbesondere durch Luftfeuchtigkeit, schützt.

Bandanpassungen zu Kontaktmaterialien sowie die Möglichkeit einer induzierten Bandverbiegung und somit die Variierbarkeit des Fermi-Niveaus in ZnON konnten im Rahmen der Arbeit nicht untersucht werden. Auch konnten noch keine funktionsfähigen Solarzellen hergestellt werden. Nanke Jiang konnte jedoch in seiner Dissertation bereits zeigen, dass dies prinzipiell möglich ist [314].

Zusammenfassend ist zu sagen, dass ZnON durch seine optischen und elektrischen Eigenschaften ein vielversprechendes Material für photovoltaische Anwendungen darstellt, sofern ein Weg gefunden wird dessen Stabilität zu verbessern.

10 Vergleichende Diskussion der verschiedenen Materialsysteme

In diesem Kapitel werden die zuvor präsentierten Ergebnisse zu den verschiedenen Materialsystemen bewertet und miteinander verglichen. Zunächst wird auf die Ursache der im Vergleich zu anderen Oxiden relativ geringen Bandlücke der untersuchten Materialien eingegangen.

Anschließend wird versucht die durchgeführten Grenzflächenexperimente in ein Gesamtbild einzuordnen, um die Lage der Bänder von oxidischen Halbleitern relativ zueinander beschreiben zu können. Die erhaltenen Kenntnisse über das Grenzflächenverhalten werden in einem weiteren Abschnitt mit den Kennwerten entsprechender Solarzellen in Bezug gesetzt.

10.1 Möglichkeiten zur Reduktion der Bandlücke von Oxiden

In einem Halbleiter wird die Bandlücke durch die relative Lage von Valenzband-Maximum zu Leitungsband-Minimum definiert. Daher ist es naheliegend, dass die elementspezifischen Zustandsdichten, die an der Bildung der Bandkanten beteiligt sind, sich auch auf die Größe der Bandlücke auswirken.

Viele technologisch relevante Oxide besitzen eine Bandlücke im Bereich von 3 eV [10, 11, 91]. Bei diesen Materialien wird das Valenzband-Maximum hauptsächlich von O 2p-Zuständen gebildet [61, 86, 118]. Im Falle des in Kapitel 8 beschriebenen Bi_2O_3 tragen mit Bi 6s ebenfalls Zustände des Kations zum Valenzband bei. Durch eine Wechselwirkung der Anionen- und Kationen-Zustände wird die absolute Energie der Bandkante nach oben verschoben [117, 118]. Des Weiteren scheint dies ebenfalls einen Effekt auf die Größe der Bandlücke zu haben, welche im Falle eines Kationen-Beitrags tendenziell geringer ist.

Auch bei CuO sind die Zustände des Kations an der Bildung des Valenzbandes beteiligt. Hierbei handelt es sich um die 3d-Elektronen des Kupfers, die eine dominante Rolle im Bereich der Bandkante einnehmen. Auch für dieses Material ist eine für Oxide untypisch kleine Bandlücke von unter 2 eV zu beobachten. Von dieser Seite betrachtet kann eine Beteiligung von d-Zuständen an der Valenzband-Struktur als positiv hinsichtlich einer Reduktion der Bandlücke angesehen werden, die einen wesentlichen Aspekt für die

Entwicklung oxidischer Solarzellen darstellt. Andererseits ist jedoch auch zu beachten, dass es sich hierbei um stark lokalisierte Zustände handelt. Dies ist typischerweise mit einer geringen Beweglichkeit der Ladungsträger verbunden, wodurch die Leitfähigkeit im entsprechenden Band herabgesetzt werden kann. Vermutlich lag deshalb für CuO die Hall-Beweglichkeit unterhalb des messbaren Bereichs.

Die nicht voll oxidierte Form des Kupferoxids, Cu₂O, zeigt in dieser Hinsicht ein etwas anderes Verhalten. Durch die Bindung mit Sauerstoff wird hier jedem Kupferatom ein Valenzelektron entzogen, wodurch ein vollbesetztes d-Orbital zurückbleibt. Dieses trägt ebenfalls maßgeblich zur Bildung der Valenzband-Kante bei. Im Falle von dünnen Cu₂O-Schichten ist es jedoch in der Regel möglich, eine Hall-Beweglichkeit von 1 cm²V⁻¹s⁻¹ zu messen [315]. Dies legt nahe, dass vollbesetzte d-Orbitale einen weniger negativen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit und somit auch auf die Leitfähigkeit des Materials besitzen. Falls also d-Zustände benötigt werden, um ein Oxid mit geeigneter Bandlücke zur Lichtabsorption zu bilden, so könnte es von Vorteil sein, ein Kation mit vollbesetzten flachen d-Orbitalen zu wählen. Hierfür kommen jedoch ausschließlich Cu, Ag und Au in Frage. Es ist zu vermuten, dass nicht zuletzt deshalb Solarzellen mit Cu₂O-Absorber bislang die höchsten Wirkungsgrade im Bereich oxidischer Materialien aufweisen [3].

Bei BiNiO handelt es sich um ein Mischsystem aus Bi₂O₃ und dem Übergangsmetalloxid NiO. Daher ist zu vermuten, dass sich die oben beschriebenen Effekte gemeinsam auf die Größe der Bandlücke auswirken. Zum einen sorgt der Beitrag der Bi 6s-Zustände für ein hoch liegendes Valenzband-Maximum im Bi₂O₃ und zum anderen werden die Bandkanten von NiO überwiegend von Ni 3d-Zuständen gebildet. Eine detaillierte Beschreibung hierfür erfolgt weiter unten.

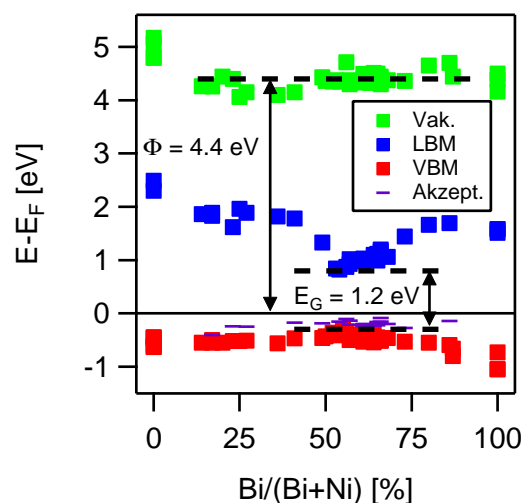


Abbildung 10.1: Zusammengefasste Ergebnisse von PES-, optischen und elektrischen Messungen an dünnen BiNiO-Schichten.

In Abbildung 10.1 ist eine Zusammenstellung der Messergebnisse von PES-, optischen sowie elektrischen Messungen an dünnen BiNiO-Schichten gezeigt. Die Darstellung basiert auf der Annahme einer konstanten Austrittsarbeit der Proben, was mit einem Wert von 4,4 eV auch für weite Bereiche des Bismut zu Nickel Verhältnisses ($((\text{Bi}/(\text{Bi}+\text{Ni})) \cdot 100$; kurz BBN) zu beobachten ist. Infolgedessen wurde das Fermi-Niveau auf einen Wert von 0 eV gesetzt, um den Verlauf von Valenzband-Maximum und Leitungsband-Minimum in Abhängigkeit des Kationen-Verhältnisses verfolgen zu können.

Es ist zu erkennen, dass die Bandlücke einen Minimal-Wert von etwa 1,2 eV im Bereich von ca. 50 % Bi-Anteil aufweist. Von dort ausgehend ist sowohl für kleinere als auch für größere BBN-Werte eine Vergrößerung der Bandlücke zu beobachten. Insgesamt scheint die Lage des Leitungsband-Minimums dabei eine etwas größere Rolle zu spielen als die des Valenzband-Maximums. Doch auch hier ist eine leichte Verschiebung zu geringeren Energien bei fallenden bzw. steigenden BBN-Werten zu beobachten. Umgekehrt betrachtet sind die höchsten Bandlücken-Werte für die reinen Ausgangsmaterialien zu beobachten. Dies verstärkt die Vermutung, dass die Beteiligung beider Kationen nötig ist, um eine deutliche Reduktion der Bandlücke zu erzielen.

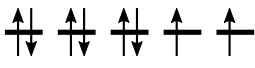
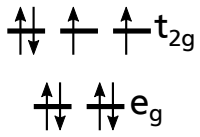
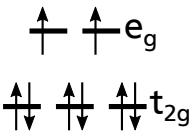
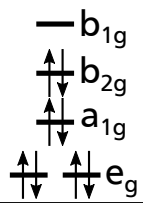
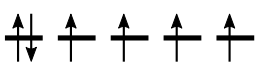
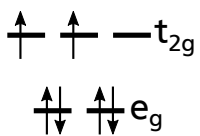
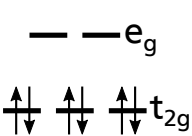
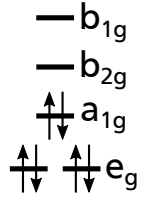
	tetraedrisch	oktaedrisch	quadr.-planar
Ni^{2+} 			
Co^{3+} 			

Abbildung 10.2: Schematische Darstellung der Elektronenkonfiguration für Ni^{+2} - und Co^{+3} -Ionen in unterschiedlichen kristallographischen Umgebungen. Die Austauschwechselwirkung ist hierbei vernachlässigt.

Da die Bandkanten in BiNiO vermutlich jeweils von Ni 3d-Zuständen gebildet werden, ist es hilfreich, die Elektronenkonfiguration des Übergangsmetalls genauer zu betrachten, um den Ursprung der Bandlücke des Materials nachvollziehen zu können. Diese ist für das in BiNiO enthaltene Ni^{2+} sowie für Co^{3+} in Abbildung 10.2 schematisch dargestellt. Dabei ist die Aufspaltung der Zustände in Folge der Austauschwechselwirkung zunächst vernachlässigt.

Wie zu sehen ist, wirkt sich die Umgebung im Festkörper auf die Zustände der Nickel-

Ionen aus. Die Ni 3d-Zustände spalten je nach Koordination in unterschiedliche Orbitale auf. Dies wird im oberen Teil von Abbildung 10.2 veranschaulicht. Für eine tetraedrische sowie oktaedrische Sauerstoff-Koordination bilden sich sogenannte e_g - und t_{2g} -Zustände aus. Dabei stellt der e_g -Zustand in der tetraedrischen Umgebung das niedrigste Energieniveau dar, während der t_{2g} -Zustand in der oktaedrischen Umgebung das Niveau mit der niedrigsten Energie bildet. In beiden Fällen ist der energetisch am höchsten gelegene Zustand nur partiell besetzt, wodurch sich ein metallisches Verhalten ergibt.

Die quadratisch-planare Umgebung entspricht einer gestreckten Oktaeder-Lücke, wodurch der Einfluss zweier Sauerstoff-Ionen vernachlässigt werden kann, die sich ober- bzw. unterhalb des Ni-Ions befinden. Infolgedessen spalten die t_{2g} -Zustände, wie in Abbildung 10.2 dargestellt, weiter auf. Aus der Aufteilung der Elektronen ergeben sich dadurch voll besetzte sowie unbesetzte Zustände, was eine Voraussetzung für einen halbleitenden Charakter des Materials ist. Es hat daher zunächst den Anschein, dass in BiNiO zumindest eine zur quadratisch-planaren Umgebung vergleichbare Situation vorliegt, da in diesem Material eine Bandlücke beobachtet wird.

Es ist nun allerdings zu beachten, dass die d-Zustände aufgrund der Austauschwechselwirkung weiter aufspalten können. Bei vielen oxidischen Halbleitern wie beispielsweise TiO_2 spielt eine Aufspaltung der d-Orbitale des Kations keine Rolle, da diese im Grundzustand unbesetzt sind. Ein solches Material lässt sich mit dem Bändermodell gut beschreiben. Im Falle von Übergangsmetalloxiden können die d-Orbitale des Metalls jedoch auch zur Bildung der Bandlücke beitragen, selbst wenn keine wie in Abbildung 10.2 gezeigte Aufteilung in voll besetzte und unbesetzte Orbitale möglich ist. Es hängt entscheidend vom Verhältnis dreier Größen ab ob die Bändertheorie ausreichend ist. Hierbei handelt es sich um die Bandbreite W , die Spinpaarungsenergie U sowie den energetischen Abstand Δ zwischen dem O 2p-Orbital und den nächst höher gelegenen Zuständen des Kations [316–318]. Dies ist in Abbildung 10.3 auf der linken Seite schematisch dargestellt. Die Spinpaarungsenergie U kann dabei als Energiebetrag angesehen werden, der nötig ist, um das Spin-System vom energetisch niedrigsten Zustand in den nächst höher gelegenen Zustand zu heben. Dies ist in Abbildung 10.3 auf der linken Seite unten gezeigt. Durch dieses Verhalten kann sich ein d-Band in mehrere Spin-Bänder aufspalten. Diese werden als Hubbard-Bänder bezeichnet.

Auf der rechten Seite von Abbildung 10.3 sind die unterschiedlichen energetischen Anordnungen der an einem elektronischen Übergang beteiligten Orbitale für verschiedene Verhältnisse von U , W und Δ gezeigt. Diese Art der Einteilung wurde von Zaanen, Sawatzky und Allen eingeführt [316–318]. Solange U nur sehr kleine Werte annimmt und die Sauerstoff-Zustände nicht am Übergang beteiligt sind, verhält sich das Material metallisch, da es zu einem Überlappen der d-Bänder kommt.

Für $U > W$, aber weiterhin ohne Beteiligung der Sauerstoff-Zustände, bildet sich eine

Bandlücke zwischen den d-Zuständen aus. Ein Material mit diesem Verhalten wird als Mott-Hubbard-Isolator bezeichnet und besitzt halbleitende Eigenschaften. Ist die Spinpaarungsenergie so hoch, dass sich die Sauerstoff-Zustände innerhalb der energetischen Aufspaltung der d-Zustände des Metalls befinden, so kommt es bei einem elektronischen Übergang zu einem Ladungstransfer zwischen Anion und Kation. Folglich wird ein solches Material auch als *charge-transfer*-Isolator bezeichnet.

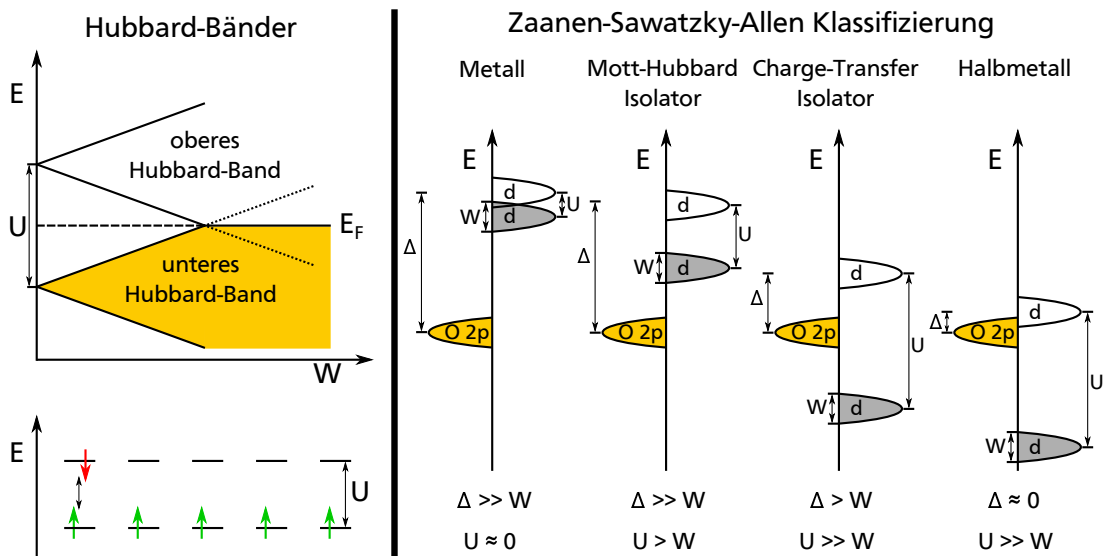


Abbildung 10.3: Auf der linken Seite ist eine schematische Darstellung der Hubbard-Bänder gezeigt [207]. Diese gewinnt an Relevanz, sobald die Bandbreite W geringer als die Spinpaarungsenergie U wird. Daraus können verschiedene energetische Anordnungen der beteiligten Orbitale erfolgen. Dies ist auf der rechten Seite der Abbildung nach der Klassifizierung von Zaanen, Sawatzky und Allen dargestellt [316–318].

Der Vollständigkeit wegen ist in Abbildung 10.3 auch der Fall dargestellt, bei dem die O 2p-Zustände mit den unbesetzten d-Zuständen des Kations überlappen. Dies führt erneut zu einem metallischen Verhalten des Materials. Da der Überlapp sehr gering ist bzw. die d-Bänder sehr schmal sind, wird dieses als Halbmetall bezeichnet.

Abbildung 10.4 zeigt die spezielle Situation für die elektronische Struktur von NiO. Durch den kombinierten Einfluss von Austauschwechselwirkung und Kristallfeld kommt es sowohl zu einer Aufspaltung der Ni 3d-Bänder, als auch zu einer erneuten Aufspaltung der t_{2g} - und e_g -Zustände. Auf der rechten Seite in Abbildung 10.4 ist zu erkennen, dass der elektronische Übergang mit der geringsten Energie zwischen den t_{2g} - und e_g -Zuständen auf der *spin-down*-Seite stattfinden müsste. Hierbei handelt es sich jedoch um einen verbotenen d-d-Übergang. Der niedrigste erlaubte Übergang kann vom O 2p-Orbital zu den unbesetzten e_g -Zuständen erfolgen. Ein solcher Übergang könnte optisch angeregt werden, daher soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass der op-

tische Übergang mit der niedrigsten Energie nicht notwendiger Weise der fundamentalen Bandlücke eines Materials entsprechen muss. Als prominentes Beispiel hierfür kann ITO genannt werden (siehe Abschnitt 3.2). Weiterhin sei erwähnt, dass es sich bei der Darstellung in Abbildung 10.4 um eine Art statische Betrachtung handelt. Durch die Erzeugung eines Lochs im O 2p-Band sowie durch die Besetzung der e_g -Zustände mit einem Elektron kommt es zu einer energetischen Verschiebung des Endzustandes, was ebenfalls einen Einfluss auf die Energie der elektronischen Übergänge nimmt.

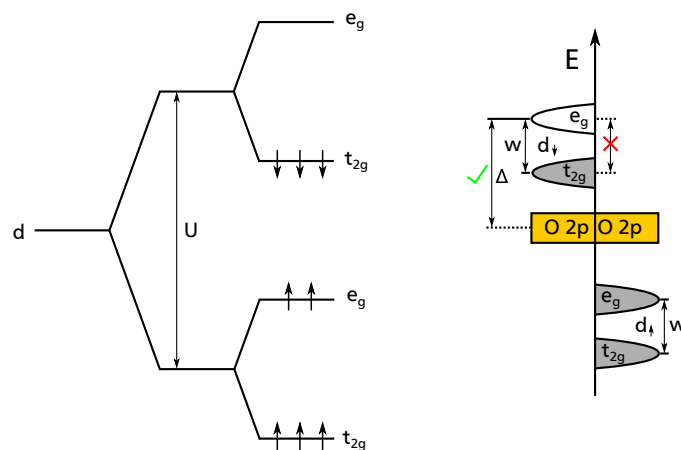


Abbildung 10.4: Schematische Darstellung der elektronischen Zustände von NiO unter Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung sowie der Kristallfeldaufspaltung [198, 207].

Wird nun bei Betrachtung des Mischsystems BiNiO die elektronische Situation von NiO als gegeben angesehen, kann der mögliche Einfluss der Bi-Atome diskutiert werden. Diese könnten auf zwei Arten die Größe des optischen Übergangs beeinflussen. Es besteht die Möglichkeit, dass, ähnlich wie im Falle von Bi_2O_3 , die Bi 6s-Zustände mit den O 2p-Zuständen wechselwirken und diese zu höheren Energien verschieben. Dadurch dass es sich bei Bi um ein Element mit einer hohen Ordnungszahl handelt, könnte seine Anwesenheit auch für ein Aufweichen der Auswahlregeln sorgen, wodurch der verbotene Übergang innerhalb der Ni-Zustände teilweise erlaubt werden könnte. Beide Situationen würden zu einer Reduktion der optischen Bandlücke des Materials führen.

Bei einer Erhöhung des Bi-Anteils über 50 % verlieren die Ni-Zustände zunehmend an Bedeutung und der optische Übergang wird maßgeblich von Bi_2O_3 bestimmt, was zu einer erneuten Vergrößerung dessen Energie führt. So könnte der in Abbildung 10.1 beobachtete Verlauf der optischen Bandlücke von BiNiO zu erklären sein.

Aus den temperaturabhängigen Messungen, die in Abschnitt 8.5.2 beschrieben wurden, konnten Aktivierungsenergien für den Ladungsträgertransport berechnet werden. Es stellt sich nun die Frage, welchem Übergang eine solche Energie zugeordnet werden

kann. In Abbildung 10.1 wurden anhand der Aktivierungsenergien Akzeptor-Zustände oberhalb der Valenzband-Maxima der Proben eingezeichnet. Diese Zustände befinden sich jedoch unterhalb des Fermi-Niveaus und sind somit bereits bei Raumtemperatur mit Elektronen besetzt. Sie können daher nicht als Akzeptoren fungieren und deshalb auch nicht zu einer temperaturabhängigen Erhöhung der Leitfähigkeit beitragen.

Auch die Anregung von Ladungsträgern von einem Hubbard-Band zum nächst höher gelegenen ist mit einer Energieaufnahme verbunden. Falls es sich um eine nur geringe Aufspaltung handelt, könnte diese Energie auch thermisch zur Verfügung gestellt werden. Ein zuvor vollbesetztes Band sowie auch das Band, in welches das Elektron angeregt wurde, kann nun zu einem Stromtransport beitragen. Daher besteht auch die Möglichkeit, dass die gemessene Aktivierungsenergie einem solchen Prozess zugeordnet ist.

Abbildung 10.5 zeigt eine analoge Zusammenstellung der Ergebnisse von PES, optischen und elektrischen Messungen für dünne BiCoO-Schichten. Auch hier ist über weite Bereiche des Kationen-Verhältnisses eine konstante Austrittsarbeit von ca. 4,25 eV zu beobachten. Im Unterschied zu BiNiO besitzt Co_3O_4 als Ausgangsmaterial bereits eine relativ geringe Bandlücke von 0,8 eV. Daher kommt es mit einem zunehmenden Bi-Anteil zu einer Zunahme der Bandlücke. Dies geschieht bei mittleren BBC-Werten sprunghaft hin zu einem Wert von 1,25 eV, gefolgt von einem starken Anstieg für höhere Bi-Anteile.

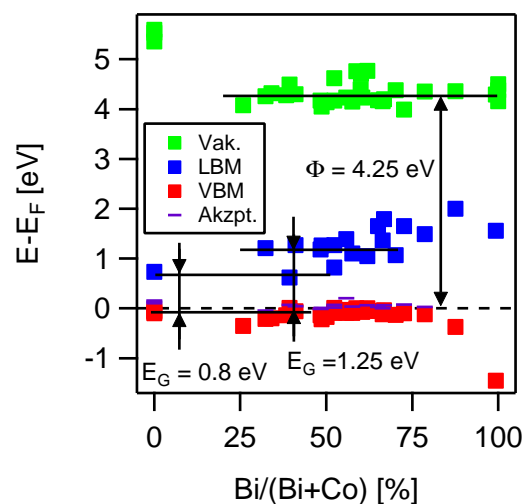


Abbildung 10.5: Zusammengefasste Ergebnisse von PES-, optischen und elektrischen Messungen an dünnen BiCoO-Schichten.

Wie zuvor für BiNiO beschrieben nimmt das Valenzband-Maximum auch hier einen nahezu konstanten Wert relativ zum Fermi-Niveau ein. Die Erhöhung der Bandlücke ist damit hauptsächlich mit einer Veränderung des Leitungsband-Minimums verbunden. Für sehr hohe BBC-Werte oberhalb von 75 % ist jedoch auch eine Verschiebung des

Valenzband-Maximums hin zu geringeren Energien zu beobachten.

Der sprunghafte Anstieg der Bandlücke bzw. das Wegfallen des Übergangs mit einer Energie von 0,8 eV ist vermutlich mit einer Veränderung des Oxidationszustandes des Cobalts zu erklären. Für Co-reiche Schichten wurden neben den Co^{3+} -Ionen auch Anteile an Co^{2+} -Ionen beobachtet. Für höhere BBC-Werte konnten mittels XPS hingegen ausschließlich Signale von Co^{3+} -Ionen gemessen werden. Mit dem Wegfallen der Co^{2+} -Zustände ergibt sich auch eine Verringerung der Anzahl möglicher elektronischer Übergänge.

Im unteren Teil von Abbildung 10.2 sind die elektronischen Zustände für Co^{3+} -Ionen in unterschiedlichen kristallographischen Umgebungen dargestellt. Aus der Verteilung der Elektronen ist bei einer tetraedrischen Anordnung ein metallisches Verhalten für das entsprechende Material zu erwarten, da die t_{2g} -Zustände teilweise besetzt sind. Bei einer oktaedrischen oder quadratisch planaren Umgebung sind ausschließlich voll- bzw. unbesetzte Zustände vorhanden. In diesen Fällen sollte das Material einen halbleitenden Charakter aufweisen.

Für die BiCoO-Proben wurden ebenfalls Aktivierungsenergien aus den temperaturabhängigen elektrischen Messungen berechnet. Diese wurden im entsprechenden energetischen Abstand in Abbildung 10.5 oberhalb des Valenzband-Maximums eingezeichnet. Die entsprechenden Zustände liegen bei Raumtemperatur tendenziell oberhalb des Fermi-Niveaus und sind damit unbesetzt. Bei Erhöhung der Temperatur könnten sie daher Elektronen aufnehmen und somit zu einer Steigerung der Leitfähigkeit beitragen.

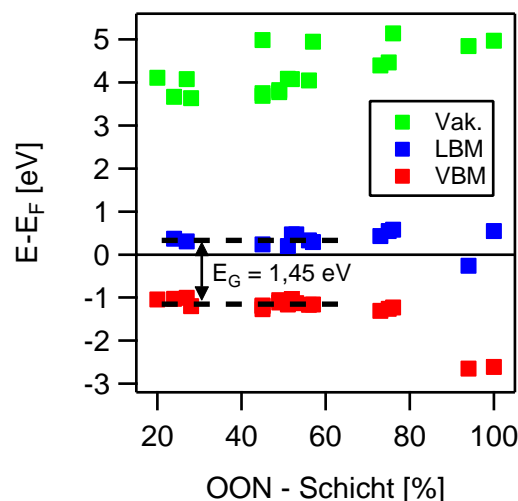


Abbildung 10.6: Zusammengefasste Ergebnisse von PES- und optischen Messungen an dünnen ZnON-Schichten.

Die Ergebnisse der PES- sowie optischen Messungen an dünnen ZnON-Schichten wurde in Abbildung 10.6 in ähnlicher Weise dargestellt wie zuvor für BiNiO und BiCoO. Hierbei sind jedoch einige Unterschiede zu beachten. Im Falle von ZnON wurde die Zusammen-

setzung der Anionen verändert, woraus sich die Auftragung über dem OON-Wert der Schichten ergibt. Des Weiteren ergibt sich, wie bereits in Abschnitt 9.1 beschrieben, eine Variation der Austrittsarbeit. Daher entspricht die Darstellung eines konstanten Fermi-Niveaus nicht einer Anpassung des Vakuumniveaus, die relativen energetischen Verhältnisse der einzelnen Proben können jedoch dennoch betrachtet werden.

Außerdem kann beobachtet werden, dass sich für hohe Anteile an Stickstoff eine relativ konstante Bandlücke mit einer Energie im Bereich von 1,45 eV ergibt. Bei zunehmendem Sauerstoff-Gehalt der Schichten erhöht sich die Bandlücke deutlich. Auch wenn es hier durch die Änderung der Austrittsarbeit zu Ungenauigkeiten kommt, ist ebenfalls deutlich zu erkennen, dass sich die Vergrößerung der Bandlücke maßgeblich aus einer Veränderung des Valenzband-Maximums ergibt. Dies ist mit dem Wegfallen der, sich an der Valenzband-Kante befindlichen, Stickstoff-Zustände zu begründen.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass es mehrere Faktoren gibt, welche die Bandlücke von oxidischen Halbleitern beeinflussen können. Zum einen können elektronische Zustände des Kations mit den O 2p-Zuständen wechselwirken und somit die Lage des Valenzband-Maximums beeinflussen, wie es beispielsweise für Bi_2O_3 der Fall ist. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass eine oder auch beide Bandkanten aus d-Zuständen des Kations aufgebaut sind. Dies wiederum kann in Folge einer Kristallfeldaufspaltung oder auch durch eine Aufspaltung von Hubbard-Bändern beobachtet werden. Diese Art von Bandlücke ist häufig im Bereich der Übergangsmetalloxide zu finden. In beiden Fällen ist zu beachten, dass d-Elektronen aufgrund ihrer starken Lokalisierung in der Regel über eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit verfügen, was sich negativ auf die Leitfähigkeit des Materials auswirkt. Des Weiteren kann zur Reduktion der Bandlücke auch eine weitere Spezies von Anionen in das Material eingebracht werden, wie es bei ZnON der Fall ist. Ein solches Material kann dann jedoch nicht mehr als Oxid bezeichnet werden und widerspricht streng genommen der Idee einer rein oxidischen Solarzelle.

10.2 Relative Lagen der Bänder von oxidischen Halbleitern

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Einflussfaktoren auf die Bandlücke von oxidischen Halbleitern beschrieben wurden, soll im Folgenden auf die relative Lage der Bandkanten von verschiedenen Materialien eingegangen werden. Hierzu werden erneut die Ergebnisse der Grenzflächenexperimente benötigt.

Da es bei Betrachtung der Bänder von Materialien, die nicht in elektrischem Kontakt stehen, keine absolute Energie-Skala gibt, werden Referenzmaterialien benötigt, um einen gemeinsamen Bezugspunkt definieren zu können.

Für die meisten in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden Grenzflächenexpe-

rimente mit den Kontaktmaterialien ITO und RuO_2 durchgeführt, um eine möglichst große Bandverbiegung zu erzielen. Diese Materialien können nun ebenfalls als Energie-Referenz dienen, um eine relative Betrachtung der Bandpositionen verschiedener Materialien durchzuführen.

In Abbildung 10.7 sind die energetischen Lagen der Bänder verschiedener Oxide relativ zum Fermi-Niveau eines Referenzmaterials ausgerichtet. Dabei wurde die Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche der jeweiligen Materialkombination verwendet und dieses willkürlich als fixes Energieniveau festgelegt. Auf der linken Seite von Abbildung 10.7 sind die Ergebnisse unter Verwendung von ITO als Referenzmaterial dargestellt, während die Bandanpassung im Bezug zum Fermi-Niveau von RuO_2 auf der rechten Seite zu finden ist.

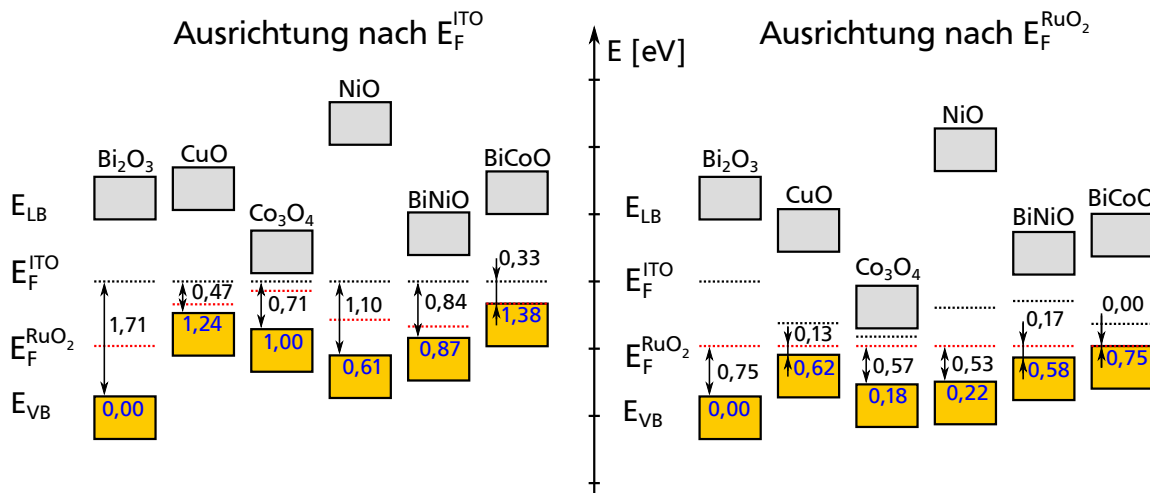


Abbildung 10.7: Bandanpassung verschiedener Oxide, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Hierbei diente jeweils das Fermi-Niveau von ITO (links) bzw. von RuO_2 (rechts) als Referenz. Alle Zahlenwerte sind in eV angegeben, wobei die Energien maßstabsgetreu aufgetragen sind. Ein Teilstrich auf der Skala entspricht 1 eV. Die Zahlenwerte innerhalb der Bandlücke geben den energetischen Abstand zwischen dem Fermi-Niveau von ITO bzw. RuO_2 und den jeweiligen Valenzband-Maxima an. Zusätzlich sind die Energiedifferenzen der Valenzband-Maxima jeweils relativ zum Valenzband-Maximum von Bi_2O_3 angegeben. Diese Werte sind zur besseren Unterscheidbarkeit blau hervorgehoben. Die Ergebnisse zu Co_3O_4 stammen aus der Masterarbeit von Christian Lohaus [125].

Von Li *et al.* wurde bereits gezeigt, dass mit Hilfe einer solchen oder vergleichbaren Auftragung auch relative Bandpositionen von Materialien betrachtet werden können, ohne das entsprechende Grenzflächenexperiment durchzuführen [118]. Dies wird als Transitivität bezeichnet [33, 118] und kann außerdem dazu verwendet werden, um die Bandanpassung von Materialkombinationen abzuschätzen, bei denen eine PES-Analyse

der Grenzfläche nicht bzw. nur eingeschränkt möglich ist. Eine solche Kombination stellen beispielsweise die beiden Oxide des Kupfers, CuO und Cu₂O, dar. Da hierbei sowohl Substrat als auch die aufwachsende Schicht aus den gleichen Elementen bestehen, könnte der Ursprung des XPS-Signale nicht eindeutig bestimmt werden. So ergibt sich als Valenzband-Versatz zwischen ITO und CuO ein Wert von 2,14 eV (vergleiche Abbildung 7.11). Die entsprechenden Ergebnisse für Cu₂O wurde von Li *et al.* dargestellt, wobei sich ein Versatz von 1,5 eV ergibt [118]. Daraus könnte nun gefolgert werden, dass sich das Valenzband von CuO 0,64 eV oberhalb von Cu₂O befindet.

Dieser Wert erscheint auf den ersten Blick relativ hoch, da das Valenzband beider Materialien unter Beteiligung der gleichen Orbitale gebildet wird. Es ist jedoch denkbar, dass der Unterschied in der Besetzung der d-Orbitale einen Beitrag zu dieser hohen Energiedifferenz liefert. So sind zum einen die d-Orbitale in Cu₂O im Gegensatz zu CuO vollbesetzt und zum anderen besitzen beide Materialien eine unterschiedliche Kristallstruktur. Durch eine Kristallfeldaufspaltung könnten daher sehr unterschiedliche elektronische Ausgangssituationen entstehen, die den hohen Valenzband-Versatz erklären könnten.

Des Weiteren kann ein ausgeprägtes Fermi-Level-Pinning dafür sorgen, dass sich die Bandanpassung zwischen zwei Materialien nicht frei einstellen kann, wodurch das Konzept der Transitivität nur noch eingeschränkt angewendet werden kann. Bei Betrachtung von Abbildung 10.7 fällt zu nächst auf, dass die Ergebnisse für die Ausrichtung nach dem Fermi-Niveau von ITO bzw. RuO₂ qualitativ vergleichbar sind. Quantitativ unterscheiden sich die relativen Lagen der Bandpositionen im linken Teil der Abbildung (ITO-Referenz) jedoch deutlich von denen im rechten Teil (RuO₂-Referenz). Dies ist ein deutliches Zeichen für das Auftreten von Fermi-Level-Pinning in den untersuchten Materialien. Nur im Falle von Bi₂O₃ ergibt sich mit ca. 1 eV eine relativ hohe Differenz zwischen den Fermi-Niveau-Positionen von ITO und RuO₂, was darauf schließen lässt, dass das Fermi-Niveau in diesem Material nicht gepinnt ist. Dies wird in Abschnitt 10.3 noch einmal aufgegriffen.

Alle anderen untersuchten Materialien zeigen eine deutlich geringere Variation der Lage des Fermi-Niveaus, was zu Unterschieden in den Bandanpassungen zu den jeweiligen Referenzmaterialien führt. Daher kann geschlussfolgert werden, dass insbesondere im Bereich der Übergangsmetalloxide das Konzept der Transitivität nicht uneingeschränkt angewendet werden kann. Die Bandanpassung ist jedoch gerade für Solarzellen entscheidend, um einen Ladungstransfer über Grenzflächen zu gewährleisten. Daher ist es sinnvoll Untersuchungen zu allen auftretenden Grenzflächen direkt durchzuführen, um hier eine sinnvolle Vorhersage treffen zu können.

Des Weiteren zeigt sich, dass das Fermi-Niveau an der RuO₂-Grenzfläche zu CuO, BiNiO und BiCoO sehr nahe am Valenzband-Maximum liegt. Dies konnte auch durch Grenzflächenexperimenten mit NiO bestätigt werden, welches ebenfalls über eine große Aus-

trittsarbeit verfügt. Eine weitere Verringerung des Fermi-Niveaus wird daher durch das energetisch zu hoch liegende Valenzband-Maximum verhindert.

Für Co_3O_4 zeigt sich der entgegengesetzte Fall. An der Grenzfläche zu ITO stellt hier das Leitungsband-Minimum eine Begrenzung für die Lage des Fermi-Niveaus dar. Hingegen scheint das untere Limit, welche durch die Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche zu RuO_2 abgeschätzt werden kann, durch Defekte im Material oder an der Grenzfläche bestimmt zu werden. Grenzflächendefekte sind jedoch als unwahrscheinlich anzusehen, da unter Vakuum abgeschiedene saubere Co_3O_4 -Oberflächen zur Durchführung der Experimente verwendet wurden, bei welchen durch Deposition von RuO_2 eine Bandverbiegung zu niedrigeren Energien beobachtet werden konnte. Es ist jedoch denkbar, dass aufgrund der Abscheidung von RuO_2 neue Defekte, in Folge eines Ladungstransfer-Prozesses, an der Grenzfläche gebildet werden.

10.3 Zusammenhang der Grenzflächeneigenschaften mit Kennwerten der untersuchten Solarzellen

Im vorherigen Abschnitt wurden die relativen Lagen der Valenzband-Maxima verschiedener Oxide betrachtet. Hierzu wurden ausschließlich die Ergebnisse der Grenzflächen-Experimente mit ITO und RuO_2 verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch auch Versuche mit anderen Kontaktmaterialien durchgeführt, welche innerhalb einer Solarzelle relativ vom Absorbermaterial front- bzw. rückseitig eingesetzt werden können. Daher soll im Folgenden versucht werden, Zusammenhänge zwischen den gemessenen Bandanpassungen und den Erkenntnissen aus den Solarzellen-Kennlinien zu finden.

Im Allgemeinen kann vermutet werden, dass die Möglichkeit, in einem Material eine Verschiebung des Fermi-Niveaus hervorzurufen, mit der Möglichkeit der Bildung einer Photospannung unter Beleuchtung in Verbindung steht, da die Photospannung der Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus von Elektronen und Löchern unter Beleuchtung entspricht. Sollten also beim Aufbringen von Kontaktmaterialien hohe Bandverbiegungen bzw. Fermi-Niveau-Verschiebungen im Absorbermaterial beobachtet werden, so könnte auch die Erzeugung einer großen Photospannung in einer entsprechenden Solarzelle erwartet werden.

In Abbildung 10.8 sind unterschiedliche Lagen des Fermi-Niveaus relativ zu den Bandkanten für CuO , NiO , BiNiO und BiCoO dargestellt. Dabei sind die Bandlücken, die jeweils verwendeten Kontaktmaterialien sowie die resultierenden Abstände zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau angegeben. Die gezeigten Daten stammen aus den weiter oben gezeigten Grenzflächenexperimenten. Es ist zu beachten, dass jeweils die Position des Fermi-Niveaus der Absorbermaterialien an der Grenzfläche inklusive der

induzierten Bandverbiegung dargestellt ist. Des Weiteren kann sich auch das Ausgangs-Fermi-Niveau der Proben leicht unterscheiden, was ebenfalls in Abbildung 10.8 berücksichtigt wurde.

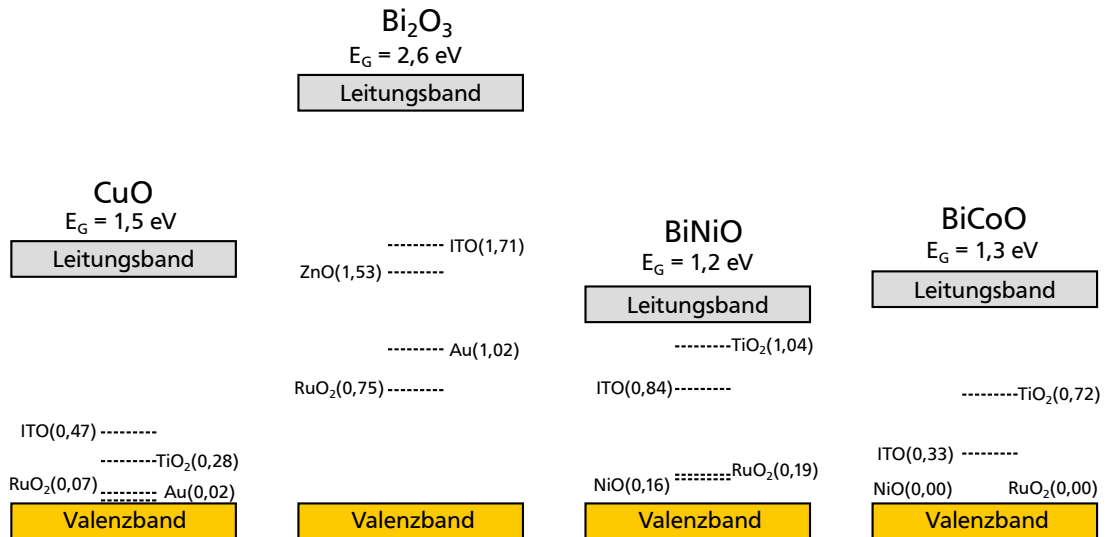


Abbildung 10.8: Darstellung der unterschiedlichen Fermi-Niveau-Lagen in den untersuchten Absorbern bei elektrischem Kontakt zu verschiedenen Materialien. Das Fermi-Niveau ist jeweils durch eine unterbrochene Linie dargestellt und mit dem entsprechenden Kontakt-Material sowie dem energetischen Abstand zum Valenzband-Maximum beschriftet. Letzterer ist dabei in eV angegeben.

Im Falle von CuO wurden bei Abscheidung von Au und RuO_2 relativ niedrig liegende Fermi-Niveaus von 0,02 eV bzw. 0,07 eV gemessen. Die beiden n-leitenden Materialien TiO_2 und ITO konnten mit 0,28 eV bzw. 0,47 eV hingegen höhere Werte erzielen. Insgesamt ist jedoch zu beobachten, dass CuO mit einer Bandlücke von 1,5 eV in allen betrachteten Fällen über einen p-leitenden Charakter verfügt.

Dünne Bi_2O_3 -Schichten verfügen über eine relativ große Bandlücke im Bereich von 2,6 eV. Alle untersuchten Proben zeigten, mit Abständen zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von ca. 1 eV oder geringer, intrinsische bzw. leicht p-leitende Eigenschaften. Auch die Deposition von Au oder RuO_2 hat hierauf nur einen geringen Einfluss, wodurch sich die in Abbildung 10.8 dargestellten Werte von 1,02 eV bzw. 0,75 eV ergeben. Die entsprechenden Grenzflächenexperimente mit ZnO und ITO ergaben eine starke Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung Leitungsband-Minimum. Mit Werten von 1,53 eV und 1,71 eV ergibt sich sogar ein leicht n-leitender Charakter. In allen Fällen ist der energetische Abstand des Fermi-Niveaus zu den Bandkanten an den Grenzflächen jedoch hoch genug um Bi_2O_3 als intrinsischen Halbleiter anzusehen.

Bei Betrachtung der Ergebnisse für BiNiO zeigt sich, dass NiO über noch stärker oxi-

dierende Eigenschaften verfügt als RuO_2 . Dies führt zu Energiedifferenzen zwischen Valenzband-Maximum und Fermi-Niveau von 0,16 eV bzw. 0,19 eV. Auch ohne den Einfluss anderer Materialien zeigen dünne BiNiO -Schichten an der Oberfläche ein Fermi-Niveau nahe am Valenzband-Maximum.

Bei Kontakt zu ITO bzw. TiO_2 sind wiederum starke Verschiebungen des Fermi-Niveaus zu beobachten. Dabei induziert TiO_2 mit einem Wert von 1,04 eV eine sehr starke Verschiebung von E_F in den n-leitenden Bereich. Es hat also den Anschein, als ließe sich das Fermi-Niveau in BiNiO innerhalb weiter Teile der Bandlücke verschieben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass im Falle des TiO_2 -Grenzflächenexperiments Titanoxid als Substrat diene und somit ein anderes Aufwuchsverhalten von BiNiO möglich ist. Dies ist unter Umständen nur eingeschränkt mit den anderen Ergebnissen zu vergleichen, insbesondere da ein Großteil der Bandverbiegung in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche zu beobachten ist.

Nach der Abscheidung wird für dünne BiCoO -Schichten ein Fermi-Niveau beobachtet, dass nur knapp oberhalb des Valenzband-Maximums liegt. Bei Kontakt zu sowohl RuO_2 als auch NiO ist schließlich keine Differenz der beiden Energien messbar. Die n-Halbleiter ITO und TiO_2 sorgen hingegen für einen Abstand von 0,33 eV bzw. 0,72 eV, wobei erneut zu beachten ist, dass TiO_2 im entsprechenden Experiment als Substrat diene. Insgesamt zeigt sich, dass sich das Fermi-Niveau in BiCoO im p-leitenden Bereich bis hin zum intrinsischen Bereich bewegen kann.

Nachdem nun die gemessenen Lagen des Fermi-Niveaus für CuO , NiO , BiNiO und BiCoO zusammengefasst wurden, sollen die Ergebnisse mit den offenen Klemmspannungen verglichen werden, die an Solarzellen mit den jeweiligen Materialien in der Funktion als Absorber beobachtet wurden. Dies ist anhand von Abbildung 10.9 veranschaulicht, welche als eine Art maßstabgetreue Füllstandsanzeige verstanden werden kann. Das unausgefüllte Feld zeigt jeweils die Bandlücke E_G des untersuchten Materials an. Da im Falle von Bi_2O_3 die Bandlücke deutlich größer ist als für die anderen Materialien, wurde das Feld nach oben hin offen dargestellt. Das unausgefüllte Feld steht für den maximalen Bereich in dem sich eine Verschiebung des Fermi-Niveaus einstellen kann, sofern keine entarteten Halbleiter betrachtet werden.

Die hellgrau hinterlegten Felder stellen die maximalen Fermi-Niveau-Differenzen ΔE_F^{\max} dar, die in den verschiedenen Materialien beobachtet wurden. Die zugehörigen Werte ergeben sich dabei aus Abbildung 10.8. Des Weiteren sind die Unterschiede in den Lagen des Fermi-Niveaus die durch Kontakt zu ITO bzw. RuO_2 hervorgerufen wurden $\Delta E_F^{\text{I/R}}$ durch dunkelgraue Felder hervorgehoben. Dies hat den Hintergrund, dass diese beiden Materialien unter, innerhalb der Arbeitsgruppe, standardisierten Bedingungen jeweils auf das entsprechende Material abgeschieden wurden. Hierdurch ergibt sich eine gewisse Vergleichbarkeit auch mit den Ergebnissen aus früheren Messungen.

Es zeigte sich ein Maximal-Wert für $\Delta E_F^{\text{I/R}}$ von etwa 1 eV [35, 319], welcher nur er-

reichbar ist, wenn im untersuchten Material kein Fermi-Level-Pinning auftritt. Ein vergleichbar hoher Wert wird bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien nur bei Bi_2O_3 beobachtet. Daher ist zu vermuten, dass sich im mittleren Bereich der Bandlücke nur wenige Defektzustände befinden die ein Fermi-Level-Pinning verursachen könnten (vergleiche Abbildung 10.8).

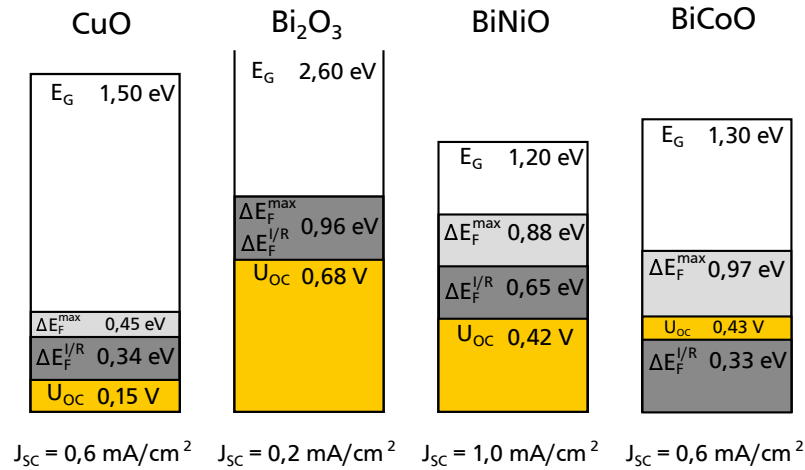


Abbildung 10.9: Vergleich der untersuchten Absorbermaterialien hinsichtlich ihrer Bandlücke E_G , der maximalen beobachteten Differenz im Fermi-Niveau ΔE_F^{\max} , der Differenz im Fermi-Niveau welche durch Kontakt zu ITO bzw. RuO_2 induziert wurde $\Delta E_F^{I/R}$ sowie der gemessenen maximalen offenen Klemmspannungen U_{OC} . Zusätzlich sind die Kurzschlussstromdichten J_{SC} der zugehörigen Solarzellen angegeben.

Die anderen untersuchten Materialien CuO, BiNiO und BiCoO zeigen jeweils deutlich geringere Werte von $\Delta E_F^{I/R}$. Folglich kann hier von einem Pinning des Fermi-Niveaus ausgegangen werden.

Des Weiteren sind in Abbildung 10.9 die gemessenen maximalen offenen Klemmspannungen U_{OC} von Solarzellen angegeben, in welchen die entsprechenden Materialien als Absorber dienen. Als zusätzliche Information sind ebenfalls die zugehörigen Kurzschlussstromdichten J_{SC} angegeben.

Anhand der Darstellung kann nun beobachtet werden, wie effizient die Bandlücke bzw. die Differenz im Fermi-Niveau ausgenutzt wird, um eine Photospannung zu erzeugen. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Kontaktmaterialien, welche die höchsten Fermi-Niveau-Differenzen induzierten, nicht immer zur Herstellung der Solarzellen verwendet werden konnten.

Für CuO ergibt sich, dass das Fermi-Niveau innerhalb ungefähr eines Drittels der Bandlücke verschiebbar ist, während $\Delta E_F^{I/R}$ einen relativ geringen Wert von 0,34 eV zeigt. Die offenen Klemmspannungen beläuft sich auf 0,15 V, wodurch wiederum nur ein Drittel der maximalen Fermi-Niveau-Differenz genutzt wird. Die möglichen Ursachen für die geringen Kurzschlussstromdichten im Bereich von $0,6 \text{ mA/cm}^2$ wurden bereits in Ab-

schnitt 7.5 diskutiert.

Im Falle von Bi_2O_3 stellt $\Delta E_{\text{F}}^{\text{I/R}}$ mit 0,96 eV die maximale beobachtete Fermi-Niveau-Differenz dar. Das Fermi-Niveau lässt sich also zunächst in einem relativ großen Bereich der Bandlücke verschieben. Bei einem Vergleich mit der gemessenen offenen Klemmspannung von 0,68 V ist ersichtlich, dass die Differenz im Fermi-Niveau zu etwa zwei Dritteln genutzt werden konnte. Aufgrund der mit 2,6 eV relativ hohen Bandlücke des Materials ergibt sich jedoch eine sehr geringe Kurzschlussstromdichte von $0,2 \text{ mA/cm}^2$.

Bei Betrachtung der Ergebnisse zu BiNiO fällt auf, dass sich das Fermi-Niveau mit $\Delta E_{\text{F}}^{\text{max}} = 0,88 \text{ eV}$ in großen Bereichen der Bandlücke von 1,2 eV verschieben lässt. Der Kontakt zu ITO bzw. RuO_2 sorgt hingegen nur für eine E_{F} -Variation von 0,65 eV. Die Charakterisierung der Solarzellen ergaben offene Klemmspannungen von bis zu 0,42 eV, womit ca. die Hälfte der möglichen Fermi-Niveau-Differenz nutzbar gemacht werden kann. Dabei zeigt die entsprechende Kurzschlussstromdichte mit $1,0 \text{ mA/cm}^2$ die in dieser Arbeit höchsten gemessenen Werte.

Die Energie- und Spannungswerte zugehörig zu den Messungen an dünnen BiCoO -Schichten sind ebenfalls in Abbildung 10.9 dargestellt. Unter Berücksichtigung der leicht höheren Bandlücke von 1,3 eV ergibt sich ein vergleichbarer $\Delta E_{\text{F}}^{\text{max}}$ -Wert wie für BiNiO . Die Kontaktmaterialien ITO und RuO_2 scheinen hier jedoch einen geringeren Effekt auf die Lage des Fermi-Niveaus zu besitzen, wodurch sich $\Delta E_{\text{F}}^{\text{I/R}}$ auf 0,33 eV beläuft. Die gemessene offene Klemmspannung liegt in diesem Fall mit 0,43 V oberhalb von $\Delta E_{\text{F}}^{\text{I/R}}$. Dies ist jedoch nicht überraschend, da die entsprechende Solarzelle unter Verwendung eines TiO_2 -Substrats hergestellt wurde. Wie zuvor für BiNiO kann auch bei Verwendung eines BiCoO -Absorbers etwa die Hälfte der möglichen Fermi-Niveau-Differenz genutzt werden. Die zugehörige Kurzschlussstromdichte liegt mit einem Wert von $0,6 \text{ mA/cm}^2$ jedoch leicht niedriger als bei den Solarzellen mit BiNiO -Absorber.

11 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte die Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen unter ausschließlicher Verwendung von oxidischen Materialien zum Ziel. Diese Bauteile sollten anschließend hinsichtlich der typischen Charakteristika untersucht werden. Dabei bestand eine der größten Herausforderung darin Oxide zu finden, die in der Lage sind, Photonen im Bereich der sichtbaren Wellenlänge zu absorbieren.

Hierzu wurden zunächst die binären Oxide CuO, Bi₂O₃, NiO sowie Co₃O₄ (letzteres im Rahmen der Masterarbeit von Christian Lohaus [125]) untersucht. Alle Materialien wurden dabei mit Hilfe von Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. Die Proben wurden anschließend mittels Photoelektronen-Spektroskopie, UV/VIS/NIR-Transmissions-Spektroskopie sowie hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften charakterisiert.

Im Falle von Bi₂O₃ wurde eine deutliche Abhängigkeit der Bandlücke von den gewählten Depositions-Parametern gefunden. Dies konnte mit einem Phasenübergang des Materials in Verbindung gebracht werden. Die gemessenen Bandlücken lagen mit Werten oberhalb von 2 eV jedoch zu hoch, um eine ausreichende Absorption von sichtbarem Licht zu gewährleisten. Hingegen zeigte CuO mit Bandlücken im Bereich von 1,5 eV vielversprechende Werte.

Im Anschluss wurden unter Verwendung beider Materialien testweise Solarzellen hergestellt, um deren photovoltaischen Eigenschaften zu untersuchen. Auch wenn dabei nur sehr geringe Wirkungsgrade unterhalb von 1 % gemessen wurden, stellten sich hier erste Erfolge ein, indem zumindest ein photovoltaischer Effekt der Materialien nachgewiesen werden konnte. Für Bi₂O₃ wurden des Weiteren beachtlich hohe offene Klemmspannungen von über 600 mV beobachtet. Zusätzlich wurden Versuche zur Dotierbarkeit von Bi₂O₃ mit Ag durchgeführt. Diese hatten eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials zum Ziel, um infolgedessen auch höhere Kurzschlussstromdichten zu erhalten. Der erwünschte Effekt stellte sich dabei jedoch nicht ein.

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Herstellung und Charakterisierung von ternären Oxiden. Hierzu musste zunächst eine bestehende Vakuumkammer am DAISY-MAT so modifiziert werden, dass eine simultane Magnetron-Kathodenzerstäubung zweier Materialien möglich war. Diese sogenannte Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung bietet einen sehr großen Parameterraum zur Prozesskontrolle. Dadurch ergeben sich zum einen viele Freiheitsgrade, um die Deposition des gewünschten Materials zu beeinflussen, was jedoch zum anderen mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbun-

den ist.

Mit Hilfe dieser Technik konnten schließlich erfolgreich dünne Schichten der ternären Oxide BiNiO und BiCoO hergestellt werden. Hierbei wurde vorrangig versucht, die Kationen-Zusammensetzung zu variieren, um deren Einfluss auf die elektronischen, optischen sowie elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Es konnte eine deutliche Abhängigkeit der Bandlücke vom Kationen-Verhältnis der Materialien festgestellt werden, was sich ebenfalls auf deren Leitfähigkeit auswirkte. Die geringsten gemessenen Bandlücken betrugen 1,2 eV für BiNiO und 1,3 eV für BiCoO , was Energien im sichtbaren Wellenlängenspektrum entspricht.

Da diese Ergebnisse vielversprechend waren, wurden auch hier Solarzellen unter Verwendung der beiden Materialien als Absorber hergestellt. Tendenziell konnten hier höhere Kurzschlussstromdichten beobachtet werden, was infolgedessen auch zu einer geringen Erhöhung der gemessenen Wirkungsgrade führte.

Gerade im Falle der Charakterisierung von Übergangsmetalloxiden zeigt sich jedoch, dass die Bestimmung der Bandlücke bei diesen Materialien nicht trivial ist. Durch die Aufspaltung der d-Orbitale entstehen hier teilweise sehr komplexe elektronische Strukturen, bei denen sich die fundamentale Bandlücke in Form eines d-d-Übergangs darstellt. Hierbei handelt es sich jedoch um einen verbotenen Übergang, der daher nicht durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung überwunden werden kann.

Dies bedeutet, dass eine rein optische Charakterisierung der Materialien nicht ausreicht, um die möglichen elektronischen Übergänge zu ermitteln. Auf Basis der optischen Bandlücke kann es hingegen, im Falle von Solarzellen, zu erheblichen Spannungsverlusten kommen, da das eigentliche Leitungsband energetisch tiefer liegen kann, als die Zustände, welche am kleinsten optischen Übergang beteiligt sind.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die elektrische Leitfähigkeit der beschriebenen Oxide hauptsächlich von der Ladungsträgerdichte getragen wird, da die Materialien tendenziell eine geringe Mobilität der Ladungsträger aufweisen. Dies wiederum kann mit der Beteiligung von stark lokalisierten d-Zuständen am Valenz- und Leitungsband begründet werden. Die Kombination aus geringer Mobilität und hoher Ladungsträgerkonzentration ist für den Einsatz eines Materials als Absorber negativ zu bewerten, da sich somit eine geringe mittlere freie Weglänge der Ladungsträger ergibt. Daher ist in Zukunft die Suche nach Materialien sinnvoll, bei denen die Bandkanten von weniger stark lokalisierten Zuständen gebildet werden.

Um eine funktionsfähige Solarzelle zu erhalten, spielen neben den intrinsischen Eigenschaften der Absorber auch die elektronischen Grenzflächeneigenschaften beim Aufwachsen von Kontaktmaterialien eine wichtige Rolle. Nur wenn hier geeignete Materialkombinationen verwendet werden, kann sowohl die Trennung als auch der Transport der durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger gewährleistet werden. Daher bestand eine weitere Aufgabe dieser Arbeit in der Untersuchung der Bandanpassung zwi-

schen den oben beschriebenen Absorbern und typischen Kontaktmaterialien wie ITO, TiO_2 , NiO , RuO_2 und Au.

Hieraus ergaben sich zum einen Informationen über eventuelle energetische Barrieren an den Grenzflächen, welche von den Ladungsträgern überwunden werden müssen und zum anderen konnte gemessen werden, ob und in welchem Ausmaß sich das Fermi-Niveau in den Absorbermaterialien beeinflussen lässt. Daraus ließ sich wiederum die maximal mögliche offene Klemmspannung abschätzen, die eine entsprechend aufgebaute Solarzelle liefern kann. Diese Ergebnisse wurden schließlich mit den tatsächlich gemessenen Werten in Relation gesetzt.

Die oben beschriebene Differenz zwischen optischer- und fundamentaler Bandlücke kann jedoch auch bei der Bestimmung der Bandanpassung zweier Materialien zu ungenauen Ergebnissen führen. Daher ist es essenziell eine möglichst genaue Kenntnis der elektronischen Struktur der Materialien zu erlangen, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob diese über eine geeignete Bandanpassung verfügen, um in einer photovoltaischen Anwendung eingesetzt werden zu können. Dies stellte sich jedoch insbesondere im Hinblick auf Übergangsmetalloxide als Herausforderung dar.

Hier wurde in vielen Fällen ein ausgeprägtes Fermi-Level-Pinning beobachtet, welches eine deutliche Auswirkung auf die Bandanpassung zu Kontaktmaterialien besitzt. So ist bei den Übergangsmetalloxiden eine Verschiebung des Fermi-Niveaus vermutlich durch Defekte oder auch durch ungünstige energetische Lagen der Bänder selbst limitiert. Welcher Mechanismus hierbei entscheidend ist, ist jedoch noch nicht abschließend geklärt. Da sich eine solche Limitierung direkt auf die photovoltaischen Eigenschaften wie beispielsweise die Größe der Photospannung auswirkt bedarf es hier weiteren Untersuchungen.

Das Auftreten von Fermi-Level-Pinning führt des Weiteren dazu, dass das Konzept der Transitivität nur noch eingeschränkt angewendet werden kann, wodurch eine Vorhersage von Bandanpassungen erschwert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher damit begonnen die Bandanpassungen von Übergangsmetalloxiden systematisch zu untersuchen. Auch wenn hier zur Zeit noch keine finale Schlussfolgerung gezogen werden kann, stellt dies eine wichtige Grundlage zur Bestimmung der absoluten Bandpositionen der Oxide dar. Diese wiederum spielen eine entscheidende Rolle bei der Definition von geeigneten Materialien als Absorber in Solarzellen.

Parallel zu den Untersuchungen an den ternären Oxiden mit zwei Kationen wurde mit ZnON ebenfalls ein Materialsystem untersucht, bei dem durch Variation des Anionen-Verhältnisses eine Beeinflussung der Bandlücke möglich war. Die dünnen Schichten wurden dabei mit Hilfe von reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung unter Zuführung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Gasphase hergestellt.

Dieses Material stellte sich aufgrund seiner optischen und elektrischen Eigenschaften gerade im Hinblick auf die Mobilität der Ladungsträger als sehr vielversprechend her-

aus. Nachteilig erwies sich hingegen die hohe Reaktionsbereitschaft mit Sauerstoff, insbesondere in feuchter Atmosphäre, was zu einem Aufoxidieren des Materials und damit zu einer unvorteilhaften Veränderung dessen Eigenschaften führte. Nicht zuletzt deshalb war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, eine funktionsfähige Solarzelle unter Verwendung von ZnON aufzubauen.

Im Allgemeinen stellten sich gerade die ternären Oxide als sehr interessante Materialien dar. Alle untersuchten Kombinationen zeigten Abhängigkeiten zwischen den Materialeigenschaften und dem Kationen- bzw. Anionen-Verhältnis. Hier ist vor allem die Größe der Bandlücke zu nennen, die eine entscheidende Rolle bei der Lichtabsorption spielt und über die Wahl der Depositionsparameter eingestellt werden konnte. Die reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung stellte sich als eine geeignete Methode heraus, um geschlossene dünne Schichten mit der gewünschten Zusammensetzung herzustellen. Durch die simultane Magnetron-Kathodenzerstäubung zweier Materialien besteht zusätzlich die Möglichkeit, viele Materialkombinationen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu untersuchen.

Dennoch sollte auch über die Anwendung anderer Depositionsmethoden nachgedacht werden. Hierbei ist vor allem an solche Techniken zu denken, die es ermöglichen, ein dreidimensional strukturiertes Substrat zu beschichten, wie es z. B. bei der Atomlagenabscheidung, Verdampfungsprozessen oder auch nass- bzw. elektrochemischen Methoden möglich ist. So könnte, unter Verwendung einer Art Fingerstruktur, die Lichtabsorption von der Ladungsträgertrennung räumlich getrennt werden. Auf diese Weise könnten auch Materialien wie das untersuchte BiNiO oder BiCoO trotz ihrer geringen Ladungsträgerbeweglichkeit höhere Wirkungsgrade erzielen.

Literaturverzeichnis

- [1] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies Chart (<http://www.nrel.gov/ncpv/>) abgerufen am 12.06.2016.
- [2] Photovoltaics Report (<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>) abgerufen am 16.02.2017.
- [3] T. MINAMI, Y. NISHI, T. MIYATA. High-Efficiency Cu_2O -Based Heterojunction Solar Cells Fabricated Using a Ga_2O_3 Thin Film as N-Type Layer. *Applied Physics Express*: Bd. 6, Nr. 4, S. 044101. **2013**.
- [4] N. WEIDLER, S. PAULUS, J. SCHUCH, J. KLETT, S. HOCH, P. STENNER, A. MALJUSCH, J. BRÖTZ, C. WITTICH, B. KAISER, W. JAEGERMANN. CoO_x thin film deposited by CVD as efficient water oxidation catalyst: change of oxidation state in XPS and its correlation to electrochemical activity. *Physical chemistry chemical physics*: Bd. 18, Nr. 16, S. 10708–10718. **2016**.
- [5] C. ALLÈGRE, G. MANHÈS, E. LEWIN. Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters*: Bd. 185, S. 49–69. **2001**.
- [6] A. FUCHS, H. SCHIMPER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Photoemission studies on undoped SnO_2 buffer layers for CdTe thin film solar cells. *Energy Procedia*: Bd. 10, S. 149–154. **2011**.
- [7] C.-Y. KIM, D.-H. RIU. Texture control of fluorine-doped tin oxide thin film. *Thin Solid Films*: Bd. 519, Nr. 10, S. 3081–3085. **2011**.
- [8] B. O'REGAN, M. GRÄTZEL. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*: Bd. 353, S. 737–740. **1991**.
- [9] T. DIMOPOULOS, A. PEIĆ, P. MÜLLNER, M. NEUSCHITZER, R. RESEL, S. ABERMANN, M. POSTL, E. J. W. LIST, S. YAKUNIN, W. HEISS, H. BRÜCKL. Photovoltaic properties of thin film heterojunctions with cupric oxide absorber. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*: Bd. 5, Nr. 1, S. 011205. **2013**.
- [10] J. MCLEOD, R. WILKS, N. SKORIKOV, L. FINKELSTEIN, M. ABU-SAMAK, E. KURMAEV, A. MOEWES. Band gaps and electronic structure of alkaline-earth and post-transition-metal oxides. *Physical Review B*: Bd. 81, Nr. 24, S. 245123. **2010**.

-
- [11] R. ZIMMERMANN, P. STEINER, R. CLAESSEN, F. REINERT, S. HÜFNER, P. BLAHA, P. DUFEK. Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: on-site Coulomb repulsion versus covalency. *Journal of Physics: Condensed Matter*: Bd. 11, Nr. 7, S. 1657–1682. **1999**.
- [12] D. TAHIR, S. TOUGAARD. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. *Journal of physics: Condensed matter*: Bd. 24, Nr. 17, S. 175002. **2012**.
- [13] M. HARI PRASAD REDDY, J. F. PIERSON, S. UTHANNA. Structural, surface morphological, and optical properties of nanocrystalline Cu₂O and CuO films formed by RF magnetron sputtering: Oxygen partial pressure effect. *Physica Status Solidi (a)*: Bd. 209, Nr. 7, S. 1279–1286. **2012**.
- [14] D. WU, Q. ZHANG, M. TAO. LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Physical Review B*: Bd. 73, Nr. 23, S. 235206. **2006**.
- [15] E. BARRERA-CALVA, J. MARTÍNEZ-FLORES, L. HUERTA, A. AVILA, M. ORTEGA-LÓPEZ. Ellipsometric spectroscopy study of cobalt oxide thin films deposited by sol-gel. *Solar Energy Materials & Solar Cells*: Bd. 90, Nr. 15, S. 2523–2531. **2006**.
- [16] S. RÜHLE, A. Y. ANDERSON, H.-N. BARAD, B. KUPFER, Y. BOUHADANA, E. ROSH-HODESH, A. ZABAN. All-Oxide Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*: Bd. 3, S. 3755. **2012**.
- [17] B. KUPFER, K. MAJHI, D. A. KELLER, Y. BOUHADANA, S. RÜHLE, H. N. BARAD, A. Y. ANDERSON, A. ZABAN. Thin Film Co₃O₄/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*: Bd. 5, Nr. 1, S. 1401007. **2015**.
- [18] A. A. SAMOKHVALOV, N. A. VIGLIN, B. A. GIZHEVSKIJ, N. N. LOSHKAREVA, V. V. OSIPOV, N. I. SOLIN, Y. P. SUKHORUKOV. Low-mobility charge carriers in CuO. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*: Bd. 103, Nr. 3, S. 951–961. **1993**.
- [19] A. KLEIN. Energy band alignment in chalcogenide thin film solar cells from photoelectron spectroscopy. *Journal of physics: Condensed matter*: Bd. 27, Nr. 13, S. 134201. **2015**.
- [20] H. HOPPE, N. S. SARICIFTCI. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*: Bd. 19, Nr. 7, S. 1924–1945. **2004**.
- [21] S. M. SZE, K. K. NG. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, USA, **2007**.
- [22] H. IBACH, H. LÜTH. *Festkörperphysik*, 7. Auflage. Springer-Verlag: Heidelberg, **2009**.
- [23] C. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH: München, **2006**.

-
- [24] O. TUNA, Y. SELAMET, G. AYGUN, L. OZYUZER. High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 43, Nr. 5, S. 055402. **2010**.
- [25] W. F. WU, B. S. CHIOU. Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing. *Journal of Materials Science & Technology*: Bd. 247, Nr. 2, S. 201–207. **1994**.
- [26] Y. LEE, C. PARK, N. BALAJI, Y.-J. LEE, V. A. DAO. High-efficiency Silicon Solar Cells: A Review. *Israel Journal of Chemistry*: Bd. 55, Nr. 10, S. 1050–1063. **2015**.
- [27] P. YU, M. CARDONA. Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties, 1. Auflage. Springer: Berlin, **1996**.
- [28] H. SCHAUMBURG. Halbleiter. Teubner: Stuttgart, **1991**.
- [29] J. TERSOFF. Schottky barriers and semiconductor band structures. *Physical Review B*: Bd. 32, Nr. 10, S. 6968–6971. **1985**.
- [30] W. SCHOTTKY. Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik*: Bd. 113, Nr. 5, S. 367–414. **1939**.
- [31] R. L. ANDERSON. Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions. *Solid-State Electronics*: Bd. 5, S. 341–351. **1962**.
- [32] E. T. YU, J. O. MCCALDIN, T. C. MCGILL. Band Offsets in Semiconductor Heterojunctions. *Solid State Physics*: Bd. 46, Nr. C, S. 1–146. **1992**.
- [33] A. KLEIN. Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule. *Thin Solid Films*: Bd. 520, Nr. 10, S. 3721–3728. **2012**.
- [34] H. HASEGAWA. Fermi Level Pinning and Schottky Barrier Height Control at Metal-Semiconductor Interfaces of InP and Related Materials. *Japanese Journal of Applied Physics*: Bd. 38, Nr. 2B, S. 1098–1102. **1999**.
- [35] R. SCHAFRANEK, S. LI, F. CHEN, W. WU, A. KLEIN. PbTiO₃/SrTiO₃ interface: Energy band alignment and its relation to the limits of Fermi level variation. *Physical Review B*: Bd. 84, Nr. 4, S. 045317. **2011**.
- [36] F. CHEN, R. SCHAFRANEK, W. B. WU, A. KLEIN. Reduction-induced Fermi level pinning at the interfaces between Pb(Zr,Ti)O₃ and Pt, Cu and Ag metal electrodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 44, Nr. 25, S. 255301. **2011**.
- [37] M. SCHLÜTER. Chemical trends in metal-semiconductor barrier heights. *Physical Review B*: Bd. 17, Nr. 12, S. 5044–5047. **1978**.

-
- [38] J. BARDEEN. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Physical Review*: Bd. 71, Nr. 10, S. 717–727. **1947**.
- [39] A. M. COWLEY, S. M. SZE. Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. *Journal of Applied Physics*: Bd. 36, Nr. 10, S. 3212–3220. **1965**.
- [40] V. HEINE. Theory of Surface States. *Physical Review*: Bd. 138, Nr. 6A. **1965**.
- [41] J. TERSOFF. Schottky barrier heights and the continuum of gap states. *Physical Review Letters*: Bd. 52, Nr. 6, S. 465–468. **1984**.
- [42] L. ESAKI. Discovery of the Tunnel Diode. *IEEE Transactions on Electron Devices*: Bd. 23, Nr. 7, S. 644–647. **1976**.
- [43] P. WÜRFEL. Physics of Solar Cells. Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- [44] W. SHOCKLEY, W. T. READ. Statistics of the Recombination of Holes and Electrons. *Physical Review*: Bd. 87, Nr. 5, S. 835–842. **1952**.
- [45] R. N. HALL. Electron-hole recombination in Germanium. *Physical Review*: Bd. 87, Nr. 2, S. 387. **1952**.
- [46] W. SHOCKLEY, H. J. QUEISSER. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*: Bd. 32, Nr. 3, S. 510–519. **1961**.
- [47] B. SIEPCHEN, C. DROST, B. SPÄTH, V. KRISHNAKUMAR, H. RICHTER, M. HARR, S. BOSSE, M. GRIMM, K. HÄFNER, T. MODES, O. ZYWITZKI et al. Thin film CdTe solar cells by close spaced sublimation: Recent results from pilot line. *Thin Solid Films*: Bd. 535, S. 224–228. **2013**.
- [48] M. A. GREEN. The path to 25 % silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics*: Bd. 17, Nr. 3, S. 183–189. **2009**.
- [49] D. C. LOOK, K. D. LEEDY, L. VINES, B. G. SVENSSON, A. ZUBIAGA, F. TUOMISTO, D. R. DOUTT, L. J. BRILLSON. Self-compensation in semiconductors: The Zn vacancy in Ga-doped ZnO. *Physical Review B*: Bd. 84, Nr. 11, S. 115202. **2011**.
- [50] P. ERHART, A. KLEIN, K. ALBE. First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Physical Review B*: Bd. 72, Nr. 8, S. 085213. **2005**.
- [51] Y. TSUR, I. RIESS. Self-compensation in semiconductors. *Physical Review B*: Bd. 60, Nr. 11, S. 8138–8146. **1999**.
- [52] DIN EN 60904-3: 1995-04 Photovoltaische Einrichtungen - Teil 3: Messgrundsätze für terrestrische photovoltaische (PV) Einrichtungen mit Angaben über die spektrale Strahlungsverteilung (IEC 60904-3:1989); Deutsche Fassung EN 60904-3:1993. **1993**.

-
- [53] D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ, U. RAU. Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- [54] W. JAEGERMANN, A. KLEIN, T. MAYER. Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells – Materials-Science Challenges for Advanced Physical Concepts. *Advanced Materials*: Bd. 21, Nr. 42, S. 4196–4206. **2009**.
- [55] R. SCHEER, H.-W. SCHOCK. Chalcogenide Solar Cells – Physics, Technologies, and Thin Film Devices, 1. Auflage. Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- [56] J. VERSCHRAEGEN, M. BURGELMAN. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps. *Thin Solid Films*: Bd. 515, Nr. 15, S. 6276–6279. **2007**.
- [57] K.-H. KIM, S. KASOUIT, E. V. JOHNSON, P. ROCA I CABARROCAS. Substrate versus superstrate configuration for stable thin film silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*: Bd. 119, S. 124–128. **2013**.
- [58] CORNING. EAGLE XG AMLCD Glass Substrates Material Information. **2006**.
- [59] C. G. GRANQVIST. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*: Bd. 91, Nr. 17, S. 1529–1598. **2007**.
- [60] A. KLEIN, C. KÖRBER, A. WACHAU, F. SÄUBERLICH, Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, S. P. HARVEY, T. O. MASON. Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*: Bd. 518, Nr. 4, S. 1197–1203. **2009**.
- [61] A. KLEIN. Transparent Conducting Oxides: Electronic Structure – Property Relationship from Photoelectron Spectroscopy with in situ Sample Preparation. *Journal of the American Ceramic Society*: Bd. 96, Nr. 2, S. 331–345. **2013**.
- [62] K. ELLMER. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 33, Nr. 4, R17–R32. **2000**.
- [63] K. ELLMER, A. KLEIN, B. RECH. Transparent Conductive Zinc Oxide. Springer Verlag: Berlin Heidelberg, **2008**.
- [64] H. KÖSTLIN, R. JOST, W. LEMS. Optical and electrical properties of doped In_2O_3 films. *Physica Status Solidi (a)*: Bd. 29, Nr. 1, S. 87–93. **1975**.
- [65] M. V. HOHMANN, A. WACHAU, A. KLEIN. In situ Hall effect and conductivity measurements of ITO thin films. *Solid State Ionics*: Bd. 262, S. 636–639. **2014**.
- [66] Y. GASSENBAUER, A. KLEIN. Electronic surface properties of rf-magnetron sputtered $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. *Solid State Ionics*: Bd. 173, Nr. 1–4, S. 141–145. **2004**.

-
- [67] M. V. HOHMANN, P. ÁGOSTON, A. WACHAU, T. J. M. BAYER, J. BRÖTZ, K. ALBE, A. KLEIN. Orientation dependent ionization potential of In_2O_3 : a natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organix electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter*: Bd. 23, Nr. 33, S. 334203. **2011**.
- [68] S. CALNAN, A. N. TIWARI. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*: Bd. 518, Nr. 7, S. 1839–1849. **2010**.
- [69] K. ELLMER. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*: Bd. 6, Nr. 12, S. 809–817. **2012**.
- [70] I. HAMBERG, C. G. GRANQVIST. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*: Bd. 60, Nr. 11, R123–R159. **1986**.
- [71] R. L. WEIHER, R. P. LEY. Optical properties of indium oxide. *Journal of Applied Physics*: Bd. 37, Nr. 1, S. 299–302. **1966**.
- [72] Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, A. KLEIN, S. ZAFEIRATOS, M. HÄVECKER, A. KNOP-GERICKE, R. SCHLÖGL. Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In_2O_3 . *Physical Review B*: Bd. 73, Nr. 24, S. 245312. **2006**.
- [73] A. BOURLANGE, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL, J. S. FOORD, P. P. EDWARDS, M. O. JONES, A. SCHERTEL, P. J. DOBSON, J. L. HUTCHISON. Growth of $\text{In}_2\text{O}_3(100)$ on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by O-plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*: Bd. 92, Nr. 9, S. 092117. **2008**.
- [74] O. BIERWAGEN, J. S. SPECK, T. NAGATA, T. CHIKYOW, Y. YAMASHITA, H. YOSHIKAWA, K. KOBAYASHI. Depletion of the $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ and (111) surface electron accumulation by an oxygen plasma surface treatment. *Applied Physics Letters*: Bd. 98, Nr. 17, S. 172101. **2011**.
- [75] A. WALSH, J. L. F. DA SILVA, S.-H. WEI, C. KÖRBER, A. KLEIN, L. F. J. PIPER, A. DEMASI, K. E. SMITH, G. PANACCIONE, P. TORELLI, D. J. PAYNE et al. Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy. *Physical Review Letters*: Bd. 100, Nr. 16, S. 167402. **2008**.
- [76] P. D. C. KING, R. L. LICHTI, Y. G. CELEBI, J. M. GIL, R. C. VILÃO, H. V. ALBERTO, J. PIROTO DUARTE, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL, I. MCKENZIE, C. F. MCCONVILLE et al. Shallow donor state of hydrogen in In_2O_3 and SnO_2 : Implications for conductivity in transparent conducting oxides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*: Bd. 80, Nr. 8, S. 081201. **2009**.
- [77] Z. Y. BANYAMIN, P. J. KELLY, G. WEST, J. BOARDMAN. Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Coatings*: Bd. 4, Nr. 4, S. 732–746. **2014**.

-
- [78] B. STJERNA, E. OLSSON, C. G. GRANQVIST. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo. *Journal of Applied Physics*: Bd. 76, Nr. 6, S. 3797–3817. **1994**.
- [79] R. MIENTUS, K. ELLMER. Structural, electrical and optical properties of $\text{SnO}_{2-x}\text{:F}$ -layers deposited by DC-reactive magnetron-sputtering from a metallic target in $\text{Ar-O}_2/\text{CF}_4$ mixtures). *Surface and Coatings Technology*: Bd. 98, Nr. 1-3, S. 1267–1271. **1998**.
- [80] J. HOTOVY, J. HÜPKES, W. BÖTTLER, E. MARINS, L. SPIESS, T. KUPS, V. SMIRNOV, I. HOTOVY, J. KOVÁČ. Sputtered ITO for application in thin-film silicon solar cells: Relationship between structural and electrical properties. *Applied Surface Science*: Bd. 269, S. 81–87. **2013**.
- [81] U. DIEBOLD. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*: Bd. 48, Nr. 5–8, S. 53–229. **2003**.
- [82] U. DIEBOLD. Structure and properties of TiO_2 surfaces: a brief review. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*: Bd. 76, Nr. 5, S. 681–687. **2003**.
- [83] S. SADAGOPAN, S. S. AZIM, G. VENKATACHARI. A new corrosion protection coating with polyaniline- TiO_2 composite for steel. *Electrochimica Acta*: Bd. 52, Nr. 5, S. 2068–2074. **2007**.
- [84] H. SELHOFER, R. MÜLLER. Comparison of pure and mixed coating materials for AR coatings for use by reactive evaporation on glass and plastic lenses. *Thin Solid Films*: Bd. 351, Nr. 1–2, S. 180–183. **1999**.
- [85] A. FUJISHIMA, T. N. RAO, D. A. TRYK. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*: Bd. 1, Nr. 1, S. 1–21. **2000**.
- [86] V. PFEIFER, P. ERHART, S. LI, K. RACHUT, J. MORASCH, J. BRÖTZ, P. RECKERS, T. MAYER, S. RÜHLE, A. ZABAN, M. SERO et al. Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO_2 . *The Journal of Physical Chemistry Letters*: Bd. 4, Nr. 23, S. 4182–4187. **2013**.
- [87] C. J. HOWARD, T. M. SABINE, F. DICKSON. Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase. *Acta Crystallographica Section B*: Bd. 47, Nr. 4, S. 462–468. **1991**.
- [88] H. TANG, H. BERGER, P. E. SCHMID, F. LÉVY, G. BURRI. Photoluminescence in TiO_2 anatase single crystals. *Solid State Communications*: Bd. 87, Nr. 9, S. 847–850. **1993**.

-
- [89] H. TANG, K. PRASAD, R. SANJINES, P. E. SCHMID, F. LEVY. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*: Bd. 75, Nr. 4, S. 2042–2047. **1994**.
- [90] L. KAVAN, M. GRÄTZEL, S. E. GILBERT, C. KLEMENZ, H. J. SCHEEL. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *Journal of the American Chemical Society*: Bd. 118, Nr. 28, S. 6716–6723. **1996**.
- [91] M. GRÄTZEL, F. ROTZINGER. The Influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). *Chemical Physics Letters*: Bd. 118, Nr. 5, S. 474–477. **1985**.
- [92] B. K. MEYER, A. POLITY, D. REPPIN, M. BECKER, P. HERING, P. J. KLAR, T. SANDER, C. REINDL, J. BENZ, M. EICKHOFF, C. HEILIGER et al. Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Physica Status Solidi (b)*: Bd. 249, Nr. 8, S. 1487–1509. **2012**.
- [93] J. F. PIERSON, E. DUVERGER, O. BANAKH. Experimental and theoretical contributions to the determination of optical properties of synthetic paramelaconite. *Journal of Solid State Chemistry*: Bd. 180, Nr. 3, S. 968–973. **2007**.
- [94] B. P. RAI. Cu₂O Solar Cells: A Review. *Solar Cells*: Bd. 25, Nr. 3, S. 265–272. **1988**.
- [95] F. MARABELLI, G. B. PARRAVIBINI, F. SALGHETTI-DRIOLI. Optical gap of CuO. *Physical Review B*: Bd. 52, Nr. 3, S. 1433–1436. **1995**.
- [96] J. GHIJSEN, L. H. TJENG, J. van ELP, H. ESKES, J. WESTERINK, G. A. SAWATZKY. Electronic structure of Cu₂O and CuO. *Physical Review B*: Bd. 38, Nr. 16, S. 11322. **1988**.
- [97] V. DHANASEKARAN, T. MAHALINGAM. Physical properties evaluation of various substrates coated cupric oxide thin films by dip method. *Journal of Alloys and Compounds*: Bd. 539, S. 50–56. **2012**.
- [98] B. BALAMURUGAN, B. MEHTA. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films*: Bd. 396, Nr. 1–2, S. 90–96. **2001**.
- [99] P. JIANG, D. PRENDERGAST, F. BORONDICS, S. PORSGAARD, L. GIOVANETTI, E. PACH, J. NEWBERG, H. BLUHM, F. BESENBACHER, M. SALMERON. Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu₂O and CuO thin films on Cu(110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy. *The Journal of chemical physics*: Bd. 138, Nr. 2, S. 024704. **2013**.

-
- [100] M. HEINEMANN, B. EIFERT, C. HEILIGER. Band structure and phase stability of the copper oxides Cu_2O , CuO , and Cu_4O_3 . *Physical Review B*: Bd. 87, Nr. 11, S. 115111. **2013**.
- [101] H. KIDOWAKI, T. OKU, T. AKIYAMA. Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells. *Journal of Physics: Conference Series*: Bd. 352, Nr. 1, S. 012022. **2012**.
- [102] H. KIDOWAKI, T. OKU, T. AKIYAMA, A. SUZUKI, B. JEYADEVAN, J. CUYA. Fabrication and Characterization of CuO -based Solar Cells. *Journal of Materials Science Research*: Bd. 1, Nr. 1, S. 138–143. **2012**.
- [103] E. O. OMAIYO, P. M. KARIMI, W. K. NJOROGI, F. K. MUGWANGA. Current-voltage characteristics of p-CuO/n-ZnO:Sn Solar cell. *International Journal of Thin Films Science and Technology*: Bd. 2, Nr. 1, S. 25–28. **2013**.
- [104] H. A. HARWIG, A. G. GERARDS. Electrical Properties of the α , β , γ , and δ Phases of Bismuth Sesquioxide. *Journal of Solid State Chemistry*: Bd. 26, Nr. 3, S. 265–274. **1978**.
- [105] P. SHUK, H.-D. WIEMHÖFER, U. GUTH, W. GÖPEL, M. GREENBLATT. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 . *Solid State Ionics*: Bd. 89, Nr. 3–4, S. 179–196. **1996**.
- [106] N. CORNEI, N. TANCRET, F. ABRAHAM, O. MENTRÉ. New $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Metastable Polymorph. *Inorganic Chemistry*: Bd. 45, Nr. 13, S. 4886–4888. **2006**.
- [107] L. LEONTIE, M. CARAMAN, M. DELIBAS, G. I. RUSU. Optical properties of bismuth trioxide thin films. *Materials Research Bulletin*: Bd. 36, Nr. 9, S. 1629–1637. **2001**.
- [108] S. CONDURACHE-BOTA, N. TIGAU, A. P. RAMBU, G. G. RUSU, G. I. RUSU. Optical and electrical properties of thermally oxidized bismuth thin films. *Applied Surface Science*: Bd. 257, Nr. 24, S. 10545–10550. **2011**.
- [109] J. GEORGE, B. PRADEEP, K. S. JOSEPH. Optical Properties of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Thin Films. *Physica Status Solidi (a)*: Bd. 103, Nr. 2, S. 607–612. **1987**.
- [110] H. T. FAN, S. S. PAN, X. M. TENG, C. YE, G. H. LI, L. D. ZHANG. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ thin films prepared by reactive sputtering: Fabrication and characterization. *Thin Solid Films*: Bd. 513, Nr. 1–2, S. 142–147. **2006**.
- [111] L. LEONTIE, M. CARAMAN, I. EVTODIEV, E. CUCULESCU, A. MIJA. Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering onto p-GaSe (Cu) . *Physica Status Solidi (a)*: Bd. 205, Nr. 8, S. 2052–2056. **2008**.
- [112] N. M. SAMMES, G. A. TOMPSETT, H. NÄFE, F. ALDINGER. Bismuth Based Oxide Electrolytes—Structure and Ionic Conductivity. *Journal of The Electrochemical Society*: Bd. 19, Nr. 10, S. 1801–1826. **1998**.

-
- [113] R. B. PATIL, J. B. YADAV, R. K. PURI, V. PURI. Optical properties and adhesion of air oxidized vacuum evaporated bismuth thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*: Bd. 68, Nr. 4, S. 665–669. **2007**.
- [114] L. LEONTIE, M. CARAMANA, G. I. RUSU. On The photoconductivity of Bi_2O_3 in thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*: Bd. 2, Nr. 4, S. 385–389. **2000**.
- [115] L. BAIA, T. ILIESCU, S. SIMON, W. KIEFER. Raman and IR spectroscopic studies of manganese doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. *Journal of Molecular Structure*: Bd. 599, S. 9–13. **2001**.
- [116] D. CHEN, Y. MIURA, Y. MURATA, T. NANBA, A. OSAKA. Photochromic Properties in Cadmium Bismuth Aluminate Glasses and Its Oxidation Treatment Effect. *Journal of the Ceramic Society of Japan*: Bd. 105, Nr. 4, S. 322–328. **1997**.
- [117] S. LI, J. MORASCH, A. KLEIN, C. CHIRILA, L. PINTILIE, M. NADERER, K. REICHMANN, M. GRÖTING. Influence of orbital contributions to valence band alignment of Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Physical Review B*: Bd. 88, Nr. 4, S. 045428. **2013**.
- [118] S. LI, F. CHEN, R. SCHAFRANEK, T. J. M. BAYER, K. RACHUT, A. FUCHS, S. SIOL, M. WEIDNER, M. HOHMANN, V. PFEIFER, J. MORASCH et al. Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *Physica Status Solidi (RRL)*: Bd. 8, Nr. 6, S. 571–576. **2014**.
- [119] A. WALSH, G. WATSON, D. PAYNE, R. EDGELL, J. GUO, P-A. GLANS, T. LEARMONTH, K. SMITH. Electronic structure of the α and δ phases of Bi_2O_3 : A combined ab initio and x-ray spectroscopy study. *Physical Review B*: Bd. 73, Nr. 23, S. 235104. **2006**.
- [120] S. H. HSIEH, G. J. LEE, C. Y. CHEN, J. H. CHEN, S. H. MA, T. L. HORNG, K. H. CHEN, J. J. WU. Synthesis of Pt Doped $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting Using Visible Light. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*: Bd. 12, Nr. 7, S. 5930–5936. **2012**.
- [121] S. CONDURACHE-BOTA, G. I. RUSU, N. TIGAU, L. LEONTIE. Important physical parameters of Bi_2O_3 thin films found by applying several models for optical data. *Crystal Research and Technology*: Bd. 45, Nr. 5, S. 503–511. **2010**.
- [122] L. QIAO, H. Y. XIAO, H. M. MEYER, J. N. SUN, C. M. ROULEAU, A. A. PURETZKY, D. B. GEOHEGAN, I. N. IVANOV, M. YOON, W. J. WEBER, M. D. BIEGALSKI. Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co_3O_4 . *Journal of Materials Chemistry C*: Bd. 1, Nr. 31, S. 4628–4633. **2013**.

-
- [123] S. C. PETITTO, M. A. LANGELL. Surface composition and structure of $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ and the effect of impurity segregation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*: Bd. 22, Nr. 4, S. 1690. **2004**.
- [124] H. LIN, C.-B. WANG, C.-W. TANG, H.-C. TSAI, S.-H. CHIEN. Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Over Supported Cobalt Catalysts. *Catalysis Letters*: Bd. 88, Nr. 3-4, S. 223–230. **2003**.
- [125] C. LOHAUS. Untersuchungen an RF-Magnetron gesputterten Co_3O_4 -Dünnschichten hinsichtlich der Verwendbarkeit in photovoltaischen Anwendungen. Masterarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt. **2014**.
- [126] C. LOHAUS, J. MORASCH, J. BRÖTZ, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Investigations on RF-magnetron sputtered Co_3O_4 thin films regarding the solar energy conversion properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 49, Nr. 15, S. 155306. **2016**.
- [127] A. A. BELIK. Polar and nonpolar phases of BiMO_3 : A review. *Journal of Solid State Chemistry*: Bd. 195, S. 32–40. **2012**.
- [128] S. ISHIWATA, M. AZUMA, M. TAKANO, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA, K. KATO. High pressure synthesis, crystal structure and physical properties of a new Ni(II) perovskite BiNiO_3 . *Journal of Materials Chemistry*: Bd. 12, Nr. 12, S. 3733–3737. **2002**.
- [129] M. AZUMA, S. CARLSSON, J. RODGERS, M. G. TUCKER, M. TSUJIMOTO, S. ISHIWATA, S. ISODA, Y. SHIMAKAWA, M. TAKANO, J. P. ATTFIELD. Pressure-Induced Intermetallic Valence Transition in BiNiO_3 . *Journal of the American Chemical Society*: Bd. 129, Nr. 46, S. 14433–14436. **2007**.
- [130] S. ISHIWATA, M. AZUMA, M. TAKANO. Pressure-induced metal-insulator transition in BiNiO_3 . *Solid State Ionics*: Bd. 172, Nr. 1–4, S. 569–571. **2004**.
- [131] J. A. MCLEOD, Z. V. PCHELKINA, L. D. FINKELSTEIN, E. Z. KURMAEV, R. G. WILKS, A. MOEWES, I. V. SOLOVYEV, A. A. BELIK, E. TAKAYAMA-MUROMACHI. Electronic structure of BiMO_3 multiferroics and related oxides. *Physical Review B*: Bd. 81, Nr. 14, S. 144103. **2010**.
- [132] M. Q. CAI, G. W. YANG, Y. L. CAO, W. H. YU, L. L. WANG, Y. G. WANG. First-principles study of electronic and magnetic properties of BiNiO_3 . *Applied Physics Letters*: Bd. 90, Nr. 24, S. 242911. **2007**.
- [133] A. A. BELIK, S. IKUBO, K. KODAMA, N. IGAWA, S.-I. SHAMOTO, S. NIITAKA, M. AZUMA, Y. SHIMAKAWA, M. TAKANO, F. IZUMI. Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures BiCoO_3 . *Chemistry of Materials*: Bd. 18, Nr. 3, S. 798–803. **2006**.

-
- [134] O. JANKOVSKÝ, D. SEDMIDUBSKÝ, Z. SOFER. Phase diagram of the pseudobinary system Bi–Co–O. *Journal of the European Ceramic Society*: Bd. 33, Nr. 13–14, S. 2699–2704. **2013**.
- [135] A. JANOTTI, C. G. VAN DE WALLE. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*: Bd. 72, Nr. 12, S. 126501. **2009**.
- [136] A. MANG, K. REIMANN, S. RÜBENACKE. Band Gaps, Crystall-Field Splitting, Spin-Orbit Coupling, and Exciton Binding Energies in ZnO under Hydrostatic Pressure: Bd. 94, Nr. 4, S. 251–254. **1995**.
- [137] X.-L. GUO, H. TABATA, T. KAWAI. Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source. *Journal of Crystal Growth*: Bd. 223, Nr. 1–2, S. 135–139. **2001**.
- [138] S. S. JEONG, A. MITTIGA, E. SALZA, A. MASCI, S. PASSERINI. Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. *Electrochimica Acta*: Bd. 53, Nr. 5, S. 2226–2231. **2008**.
- [139] D. C. LOOK, D. C. REYNOLDS, C. W. LITTON, R. L. JONES, D. B. EASON, G. CANTWELL. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*: Bd. 81, Nr. 10, S. 1830–1832. **2002**.
- [140] A. OHTOMO, A. TSUKAZAKI. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semiconductor Science and Technology*: Bd. 20, Nr. 4, S1–S12. **2005**.
- [141] T. IVE, T. BEN-YAACOV, C. VAN DE WALLE, U. MISHRA, S. DENBAARS, J. SPECK. Step-flow growth of ZnO(0001) on GaN(0001) by metalorganic chemical vapor epitaxy. *Journal of Crystal Growth*: Bd. 310, Nr. 15, S. 3407–3412. **2008**.
- [142] A. DADGAR, N. OLEYNIK, J. BLÄSING, S. DEITER, D. FORSTER, F. BERTRAM, A. DIEZ, M. SEIP, A. GREILING, J. CHRISTEN, A. KROST. Heteroepitaxy and nitrogen doping of high-quality ZnO. *Journal of Crystal Growth*: Bd. 272, Nr. 1–4, S. 800–804. **2004**.
- [143] Ü. ÖZGÜR, Y. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOAN, V. AVRUTIN, S. J. CHO, H. MORKO. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*: Bd. 98, Nr. 4, S. 041301. **2005**.
- [144] A. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, T. JESIONOWSKI. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*: Bd. 7, Nr. 4, S. 2833–2881. **2014**.
- [145] W. DU, F. ZONG, H. MA, J. MA, M. ZHANG, X. FENG, H. LI, Z. ZHANG, P. ZHAO. Optical band gap of zinc nitride films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Crystal Research and Technology*: Bd. 41, Nr. 9, S. 889–892. **2006**.

-
- [146] M. FUTSUHARA, K. YOSHIOKA, O. TAKAI. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*: Bd. 322, Nr. 1–2, S. 274–281. **1998**.
- [147] A. H. JAYATISSA, T. WEN, M. GAUTAM. Optical properties of zinc nitride films deposited by the rf magnetron sputtering method. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 45, Nr. 4, S. 045402. **2012**.
- [148] N. JIANG, D. G. GEORGIEV, A. H. JAYATISSA, R. W. COLLINS, J. CHEN, E. McCULLEN. Zinc nitride films prepared by reactive RF magnetron sputtering of zinc in nitrogen containing atmosphere. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 45, Nr. 13, S. 135101. **2012**.
- [149] N. JIANG, D. G. GEORGIEV, A. H. JAYATISSA. The effects of the pressure and the oxygen content of the sputtering gas on the structure and the properties of zinc oxy-nitride thin films deposited by reactive sputtering of zinc. *Semiconductor Science and Technology*: Bd. 28, Nr. 2, S. 025009. **2013**.
- [150] Y. TAKAHASHI. Optical band gap of Zn_3N_2 films. *Physical Review B*: Bd. 48, Nr. 4, S. 2781–2782. **1993**.
- [151] M. BÄR, K.-S. AHN, S. SHET, Y. YAN, L. WEINHARDT, O. FUCHS, M. BLUM, S. POOK-PANRATANA, K. GEORGE, W. YANG, J. D. DENLINGER et al. Impact of air exposure on the chemical and electronic structure of $\text{ZnO}:\text{Zn}_3\text{N}_2$ thin films. *Applied Physics Letters*: Bd. 94, S. 012110. **2009**.
- [152] C. G. NÚÑEZ, J. L. PAU, M. J. HERNÁNDEZ, M. CERVERA, J. PIQUERAS. On the true optical properties of zinc nitride. *Applied Physics Letters*: Bd. 99, Nr. 23, S. 232112. **2011**.
- [153] C. G. NÚÑEZ, J. L. PAU, M. J. HERNÁNDEZ, M. CERVERA, E. RUÍZ, J. PIQUERAS. Influence of air exposure on the compositional nature of Zn_3N_2 thin films. *Thin Solid Films*: Bd. 522, S. 208–211. **2012**.
- [154] H.-S. KIM, S. H. JEON, J. S. PARK, T. S. KIM, K. S. SON, J.-B. SEON, S.-J. SEO, S.-J. KIM, E. LEE, J. G. CHUNG, H. LEE et al. Anion control as a strategy to achieve high-mobility and high-stability oxide thin-film transistors. *Scientific Reports*: Bd. 3, S. 1459. **2013**.
- [155] Y. YE, R. LIM, J. M. WHITE. High mobility amorphous zinc oxynitride semiconductor material for thin film transistors. *Journal of Applied Physics*: Bd. 106, Nr. 7, S. 074512. **2009**.
- [156] J. WANG, V. SALLET, F. JOMARD, A. M. BOTELHO DO REGO, E. ELAMURUGU, R. MARTINS, E. FORTUNATO. Influence of the reactive N_2 gas flow on the properties of rf-sputtered ZnO thin films. *Thin Solid Films*: Bd. 515, Nr. 24, S. 8780–8784. **2007**.

-
- [157] M. FUTSUHARA, K. YOSHIOKA, O. TAKAI. Optical properties of zinc oxynitride thin films. *Thin Solid Films*: Bd. 317, Nr. 1–2, S. 322–325. **1998**.
- [158] Z. XIAO, Y. LIU, J. ZHANG, D. ZHAO, Y. LU, D. SHEN, X. FAN. Electrical and structural properties of p-type ZnO:N thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Semiconductor Science and Technology*: Bd. 20, Nr. 8, S. 796–800. **2005**.
- [159] Z. Y. XIAO, Y. C. LIU, B. H. LI, J. Y. ZHANG, D. X. ZHAO, Y. M. LU, D. Z. SHEN, X. W. FAN. Electrical transport properties in nitrogen-doped p-type ZnO thin film. *Semiconductor Science and Technology*: Bd. 21, Nr. 12, S. 1522–1526. **2006**.
- [160] Y. NAKANO, T. MORIKAWA, T. OHWAKI, Y. TAGA. Electrical characterization of p-type N-doped ZnO films prepared by thermal oxidation of sputtered Zn₃N₂ films. *Applied Physics Letters*: Bd. 88, Nr. 17, S. 172103. **2006**.
- [161] V. KAMBILAFKA, A. KOSTOPOULOS, M. ANDROULIDAKI, K. TSAGARAKI, M. MODREANU, E. APERATHITIS. Transparent p/n diode device from a single zinc nitride sputtering target. *Thin Solid Films*: Bd. 520, Nr. 4, S. 1202–1206. **2011**.
- [162] B. YAO, D. Z. SHEN, Z. Z. ZHANG, X. H. WANG, Z. P. WEI, B. H. LI, Y. M. LV, X. W. FAN, L. X. GUAN, G. Z. XING, C. X. CONG et al. Effects of nitrogen doping and illumination on lattice constants and conductivity behavior of zinc oxide grown by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*: Bd. 99, Nr. 12, S. 123510. **2006**.
- [163] Y. ZHAO, H. WANG, C. WU, Z. F. SHI, F. B. GAO, W. C. LI, G. G. WU, B. L. ZHANG, G. T. DU. Structures, electrical and optical properties of nickel oxide films by radio frequency magnetron sputtering. *Vacuum*: Bd. 103, S. 14–16. **2014**.
- [164] H. SATO, T. MINAMI, S. TAKATA, T. YAMADA. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*: Bd. 236, Nr. 1–2, S. 27–31. **1993**.
- [165] K. YOSHIMURA, T. MIKI, S. TANEMURA. Nickel Oxide Electrochromic Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*: Bd. 34, Nr. 5R, S. 2440. **1995**.
- [166] M. BÖGNER, A. FUCHS, K. SCHARNAGL, R. WINTER, T. DOLL, I. EISELE. Thin (NiO)_{1-x}(Al₂O₃)_x, Al doped and Al coated NiO layers for gas detection with HSGFET. *Sensors and Actuators B: Chemical*: Bd. 47, Nr. 1, S. 145–152. **1998**.
- [167] A. SAWABY, M. SELIM, S. MARZOUK, M. MOSTAFA, A. HOSNY. Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films. *Physica B: Condensed Matter*: Bd. 405, Nr. 16, S. 3412–3420. **2010**.

-
- [168] D. K. HWANG, J. M. CHOI, K. LEE, J. H. PARK, E. KIM, S. IM. Semi-transparent pentacene thin film transistors with NiO_x electrode operating at low voltages. *Thin Solid Films*: Bd. 516, Nr. 7, S. 1541–1543. **2008**.
- [169] D. ADLER, J. FEINLEIB. Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials. *Physical Review B*: Bd. 2, Nr. 8, S. 3112–3134. **1970**.
- [170] A. B. KUNZ. Electronic structure of NiO . *Journal of Physics C: Solid State Physics*: Bd. 14, Nr. 16, S. L455–L460. **1981**.
- [171] A. ECHRESH, C. O. CHEY, M. ZARGAR SHOUSHARI, V. KHRANOVSKYY, O. NUR, M. WILLANDER. UV photo-detector based on p- NiO thin film/n- ZnO nanorods heterojunction prepared by a simple process. *Journal of Alloys and Compounds*: Bd. 632, S. 165–171. **2015**.
- [172] D. L. BÄTZNER, R. WENDT, A. ROMEO, H. ZOGG, A. N. TIWARI. A study of the back contacts on CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*: Bd. 361–362, S. 463–467. **2000**.
- [173] R. SCHAFRANEK, A. KLEIN. In situ photoemission study of the contact formation of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ with Cu and Au. *Solid State Ionics*: Bd. 177, Nr. 19-25, S. 1659–1664. **2006**.
- [174] L. J. BRILLSON, Y. LU. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*: Bd. 109, Nr. 12, S. 121301. **2011**.
- [175] A. KLEIN. Interface Properties of Dielectric Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*: Bd. 99, Nr. 2, 369–387. **2016**.
- [176] Q. WANG, W. L. GLADFELTER, D. F. EVANS, Y. FAN, A. FRANCIOSI. Reactive-sputter deposition and structure of RuO_2 films on sapphire and strontium titanate. *Journal of Vacuum Science and Technology A*: Bd. 14, Nr. 3, S. 747–752. **1996**.
- [177] Z.-J. YANG, Y.-D. GUO, J. LI, J.-C. LIU, W. DAI, X.-L. CHENG, X.-D. YANG. Electronic structure and optical properties of rutile RuO_2 from First Principles. *Chinese Physics B*: Bd. 19, Nr. 7, S. 77102. **2010**.
- [178] M. OHRING. The Materials Science of Thin Films. Academic Press: San Diego, California, USA, **1992**.
- [179] L. I. MAISSEL, R. GLANG. Handbook of Thin Film Technology, 1. Auflage. McGraw-Hill: New York, USA, **1970**.
- [180] D. L. RODE, V. R. GADDAM, J. H. YI. Subnanometer surface roughness of dc magnetron sputtered Al films. *Journal of Applied Physics*: Bd. 102, Nr. 2, S. 024303. **2007**.

-
- [181] M. SAMUELSSON, D. LUNDIN, J. JENSEN, M. A. RAADU, J. T. GUDMUNDSSON, U. HELMERSSON. On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*: Bd. 205, Nr. 2, S. 591–596. **2010**.
- [182] V. CHAWLA, R. JAYAGANTHAN, A. K. CHAWLA, R. CHANDRA. Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate. *Journal of Materials Processing Technology*: Bd. 209, Nr. 7, S. 3444–3451. **2009**.
- [183] G. BRÄUER, B. SZYSZKA, M. VERGÖHL, R. BANDORF. Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. *Vacuum*: Bd. 84, Nr. 12, S. 1354–1359. **2010**.
- [184] R. KUKLA. Magnetron sputtering on large scale substrates: an overview on the state of the art. *Surface and Coatings Technology*: Bd. 93, Nr. 1, S. 1–6. **1997**.
- [185] T. WELZEL, K. ELLMER. Negative ions in reactive magnetron sputtering: Detecting the cause of damages in sensitive TCO films with energy resolved mass spectrometry. *Vakuum in Forschung und Praxis*: Bd. 25, Nr. 2, S. 52–56. **2013**.
- [186] N. D. MADSEN, B. H. CHRISTENSEN, S. LOURING, A. N. BERTHELSEN, K. P. ALMTOFT, L. P. NIELSEN, J. BØTTIGER. Controlling the deposition rate during target erosion in reactive pulsed DC magnetron sputter deposition of alumina. *Surface and Coatings Technology*: Bd. 206, Nr. 23, S. 4850–4854. **2012**.
- [187] V. LINSS. Local racetrack plasma composition during reactive magnetron sputtering of ZnO:Al using rotatable Zn:Al target and influence on film properties. *Surface and Coatings Technology*: Bd. 241, S. 19–25. **2014**.
- [188] P. J. KELLY, R. D. ARNELL. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*: Bd. 56, Nr. 3, S. 159–172. **2000**.
- [189] D. DELPA, S. MAHIEU. Reactive sputter deposition. Springer Verlag: Berlin Heidelberg, **2008**.
- [190] E. WALLIN, U. HELMERSSON. Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*: Bd. 516, Nr. 18, S. 6398–6401. **2008**.
- [191] D. ROHDE, H. KERSTEN, C. EGGS, R. HIPPLER. Thin film deposition by reactive magnetron sputtering: On the influence of target oxidation and its effect on surface properties. *Thin Solid Films*: Bd. 305, Nr. 1-2, S. 164–171. **1997**.
- [192] R. ZEUCH. Reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung von SnO₂ und der Einfluss der Prozessparameter auf die elektrischen Eigenschaften, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt. **2015**.
- [193] T. WELZEL, S. NAUMOV, K. ELLMER. Ion distribution measurements to probe target and plasma processes in electronegative magnetron discharges. II. Positive ions. *Journal of Applied Physics*: Bd. 109, Nr. 7, S. 073303. **2011**.

-
- [194] K. ELLMER, T. WELZEL. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment. *Journal of Materials Research*: Bd. 27, Nr. 5, S. 765–779. **2012**.
- [195] D. C. CARTER. Arc Prevention in Magnetron Sputtering Processes. Society of Vacuum Coaters: Chicago, **2008**., S. 380–385.
- [196] A. KLEIN, T. MAYER, A. THISSEN, W. JAEGERMANN. Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces. *Bunsenmagazin*: Bd. 10, S. 124–139. **2008**.
- [197] H. BUBERT, H. JENETT. Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications. Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [198] S. HÜFNER. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, 3. Auflage. Springer: Berlin Heidelberg, **2010**.
- [199] F. REINERT, S. HÜFNER. Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications. *New Journal of Physics*: Bd. 7, Nr. 1, S. 97. **2005**.
- [200] G. FRIEDBACHER, H. BUBERT. Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications, 2. Auflage. Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- [201] A. EINSTEIN. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*: Bd. 322, Nr. 6, S. 132–148. **1905**.
- [202] M. P. SEAH, W. A. DENCH. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*: Bd. 1, Nr. 1, S. 2–11. **1979**.
- [203] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL, K. D. BOMBEN. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, Minnesota, USA, **1995**.
- [204] W. F. EGELHOFF. Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. *Surface Science Reports*: Bd. 6, Nr. 6–8, S. 253–415. **1987**.
- [205] M. C. BIESINGER, L. W. LAU, A. R. GERSON, R. C. SMART. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*: Bd. 257, S. 887–898. **2010**.

-
- [206] A. BOURLANGE, D. J. PAYNE, R. G. PALGRAVE, H. ZHANG, J. S. FOORD, R. G. EGDELL, R. M. J. JACOBS, T. D. VEAL, P. D. C. KING, C. F. MCCONVILLE. The influence of Sn doping on the growth of In_2O_3 on Y-stabilized $\text{ZrO}_2(100)$ by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*: Bd. 106, Nr. 1, S. 013703. **2009**.
- [207] P. COX. Transition Metall Oxides. Oxford Univerity Press Inc.: New York, USA, **2010**.
- [208] C. D. WAGNER. Auger lines in x-ray photoelectron spectrometry. *Analytical Chemistry*: Bd. 44, Nr. 6, S. 967–973. **1972**.
- [209] S. W. GAARENSTROOM, N. WINOGRAD. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *The Journal of Chemical Physics*: Bd. 67, Nr. 8, S. 3500–3506. **1977**.
- [210] K. HARRISON, L. B. HAZELL. The Determination of Uncertainties in Quantitative XPS/AES and its Impact on Data Acquisition Strategy. *Surface and Interface Analysis*: Bd. 18, Nr. 5, S. 368–376. **1992**.
- [211] A. BEER. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik*: Bd. 86, S. 78–88. **1852**.
- [212] S. TANUMA, C. J. POWELL, D. R. PENN. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*: Bd. 21, Nr. 3, S. 165–176. **1993**.
- [213] S. TANUMA, C. J. POWELL, D. R. PENN. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs) IV. Evaluation of Calculated IMFPs and of the Predictive IMFP Formula TPP-2 for Electron Energies between 50 and 2000 eV. *Surface and Interface Analysis*: Bd. 20, Nr. 1, S. 77–89. **1993**.
- [214] D. A. SHIRLEY. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*: Bd. 5, Nr. 12, S. 4709–4714. **1972**.
- [215] S. TOUGAARD. Quantitative Analysis of the Inelastic Background in Surface Electron Spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*: Bd. 11, Nr. 9, S. 453–472. **1988**.
- [216] J. R. WALDROP, R. W. GRANT, S. P. KOWALCZYK, E. A. KRAUT. Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by xray photoemission spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*: Bd. 3, Nr. 3, S. 835–841. **1985**.
- [217] R. W. GRANT, J. R. WALDROP, E. A. KRAUT. XPS measurements of abrupt Ge-GaAs heterojunction interfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology*: Bd. 15, Nr. 4, S. 1451–1455. **1978**.

-
- [218] D. K. SCHRODER. Semiconductor Material and Device Characterization, 3. Auflage. John Wiley & Sons: Hoboken, USA, **2006**.
- [219] L. J. VAN DER PAUW. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape. *Philips Technical Review*: Bd. 20, Nr. 8, S. 220–224. **1958**.
- [220] J. TAUC, R. GRIGOROVICI, A. VANCU. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (b)*: Bd. 15, Nr. 2, S. 627–637. **1966**.
- [221] A. STADLER. Analysen für Chalkogenid-Dünnschicht-Solarzellen. Vieweg+Teubner | GVN Fachverlage GmbH: Wiesbaden, **2010**.
- [222] L. SPIESS, G. TEICHERT, R. SCHWARZER, H. BEHNKEN, C. GENZEL. Moderne Röntgenbeugung. Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden, **2009**.
- [223] E. BARSOUKOV, J. R. MACDONALD. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2. Auflage. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, USA, **2005**.
- [224] Agilent Impedance Measurement Handbook – A guide to measurement technology and techniques, 4. Auflage. Agilent Technologies, Inc.: USA, **2009**.
- [225] V. MIKKULAINEN, M. LESKELÄ, M. RITALA, R. L. PUURUNEN. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*: Bd. 113, Nr. 2, S. 021301. **2013**.
- [226] J. A. VAN DELFT, D. GARCIA-ALONSO, W. M. M. KESSELS. Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing. *Semiconductor Science and Technology*: Bd. 27, Nr. 7, S. 074002. **2012**.
- [227] ESCALAB 250 System Manual. Bd. HA600046. Nr. 2. Thermo Electron Corporation, **2003**.
- [228] S. SIOL. Kupfer-Chalkogenide für photovoltaische Anwendungen. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt. **2014**.
- [229] J. FRITSCHKE, T. SCHULMEYER, A. THISSEN, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Interface modification of CdTe thin film solar cells by CdCl₂-activation. *Thin Solid Films*: Bd. 431-432, S. 267–271. **2003**.
- [230] J. MORASCH, H. F. WARDENGA, W. JAEGERMANN, A. KLEIN. Influence of grain boundaries and interfaces on the electronic structure of polycrystalline CuO thin films. *Physica Status Solidi (a)*: Bd. 213, Nr. 6, S. 1615–1624. **2016**.

-
- [231] T. SCHEDEL-NIEDRIG, T. NEISIUS, E. KITZELMANN, G. WEINBERG, D. DEMUTH, R. SCHLÖGL. Copper (sub)oxide formation: a surface sensitive characterization of model catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*: Bd. 2, Nr. 10, S. 2407–2417. **2000**.
- [232] J. DEUERMEIER, J. GASSMANN, J. BRÖTZ, A. KLEIN. Reactive magnetron sputtering of Cu₂O: Dependence on oxygen pressure and interface formation with indium tin oxide. *Journal of Applied Physics*: Bd. 109, Nr. 11, S. 113704. **2011**.
- [233] K. RACHUT, C. KÖRBER, J. BRÖTZ, A. KLEIN. Growth and surface properties of epitaxial SnO₂. *Physica Statuts Solidi (a)*: Bd. 211, Nr. 9, S. 1997–2004. **2014**.
- [234] R. KÖNENKAMP, P. HOYER, A. WAHL. Heterojunctions and devices of colloidal semiconductor films and quantum dots. *Journal of Applied Physics*: Bd. 79, Nr. 9, S. 7029–7035. **1996**.
- [235] Y. GASSENBAUER, R. SCHAFRANEK, A. KLEIN, S. ZAFEIRATOS, M. HÄVECKER, A. KNOP-GERICKE, R. SCHLÖGL. Surface potential changes of semiconducting oxides monitored by high-pressure photoelectron spectroscopy: Importance of electron concentration at the surface. *Solid State Ionics*: Bd. 177, Nr. 35–36, S. 3123–3127. **2006**.
- [236] G. LIU, T. SCHULMEYER, A. THISSEN, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. In situ preparation and interface characterization of TiO₂/Cu₂S heterointerface: Bd. 82, Nr. 14, S. 2269–2271. **2003**.
- [237] S. TIEFENBACHER, C. PETTENKOFER, W. JAEGERMANN. Ultrahigh vacuum preparation and characterization of TiO₂/CdTe interfaces: Electrical properties and implications for solar cells. *Journal of Applied Physics*: Bd. 91, Nr. 4, S. 1984–1987. **2002**.
- [238] M. BATZILL, U. DIEBOLD. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*: Bd. 79, S. 47–154. **2005**.
- [239] C. KÖRBER, A. WACHAU, P. ÁGOSTON, K. ALBE, A. KLEIN. Self-limited oxygen exchange kinetics at SnO₂ surfaces. *Physical chemistry chemical physics*: Bd. 13, Nr. 8, S. 3223–3226. **2011**.
- [240] G. K. WERTHEIM. Electronic structure of metal clusters. *Zeitschrift für Physik D*: Bd. 12, Nr. 1, S. 319–326. **1989**.
- [241] S. J. SHIN, J. J. LEE, H. J. KANG, J. B. CHOI, S. R. E. YANG, Y. TAKAHASHI, D. G. HASKO. Room-temperature charge stability modulated by quantum effects in a nanoscale silicon island. *Nano Letters*: Bd. 11, Nr. 4, S. 1591–1597. **2011**.

-
- [242] M. ALONSO, R. CIMINO, K. HORN. Surface Photovoltage Effects in Photoemission from Metal-GaP(110) Interfaces: Importance for Band-Bending Evaluation. *Physical Review Letters*: Bd. 64, Nr. 16, S. 1947–1950. **1990**.
- [243] M. SCROCCO. Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra of CuO Cu₂O. *Chemical Physical Letters*: Bd. 63, Nr. 1, S. 52–56. **1978**.
- [244] M. T. UDDIN, Y. NICOLAS, C. OLIVIER, T. TOUPANCE, M. M. MÜLLER, H.-J. KLEEBE, K. RACHUT, J. ZIEGLER, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Preparation of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*: Bd. 117, Nr. 42, S. 22098–22110. **2013**.
- [245] R. SCHAFRANEK, J. SCHAFFNER, A. KLEIN. In situ photoelectron study of the (Ba,Sr)TiO₃/RuO₂ contact formation. *Journal of the European Ceramic Society*: Bd. 30, Nr. 2, S. 187–192. **2010**.
- [246] J. MORASCH, S. LI, J. BRÖTZ, W. JAEGERMANN, A. KLEIN. Reactively magnetron sputtered Bi₂O₃ thin films: Analysis of structure, optoelectronic, interface, and photovoltaic properties. *Physica Status Solidi (a)*: Bd. 211, Nr. 1, S. 93–100. **2014**.
- [247] R. HERTWIG. Deposition and Characterisation of Reactive Sputtered RuO₂ Thin Films. Bachelorarbeit, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt. **2015**.
- [248] M. A. GREEN, M. J. KEEVERS. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics*: Bd. 3, Nr. 3, S. 189–192. **1995**.
- [249] D. KOVALEV, G. POLISSKI, M. BEN-CHORIN, J. DIENER, F. KOCH. The temperature dependence of the absorption coefficient of porous silicon. *Journal of Applied Physics*: Bd. 80, Nr. 10, S. 5978. **1996**.
- [250] S. LANY. Band-structure calculations for the 3d transition metal oxides in GW. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*: Bd. 87, Nr. 8, S. 085112. **2013**.
- [251] J. MAIER. Physical Chemistry of Ionic Materials. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, West Sussex, England, **2004**.
- [252] F. L. WEICHMAN, R. KUZĚL. Grain-Boundary Conductivity of Cu₂O Polycrystals and Rectifiers. *Journal of Applied Physics*: Bd. 41, Nr. 8, S. 3491–3498. **1970**.
- [253] D. CAHEN, G. HODES, M. GRÄTZEL, J. GUILLEMOLES, I. RIESS. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*: Bd. 9, Nr. 104, S. 2053–2059. **2000**.

- [254] A. Y. ANDERSON, Y. BOUHADANA, H. N. BARAD, B. KUPFER, E. ROSH-HODESH, H. AVIV, Y. R. TISCHLER, S. RÜHLE, A. ZABAN. Quantum Efficiency and Bandgap Analysis for Combinatorial Photovoltaics: Sorting Activity of Cu-O Compounds in All-Oxide Device Libraries. *ACS Combinatorial Science*: Bd. 16, Nr. 2, S. 53–65. **2014**.
- [255] P. WANG, X. ZHAO, B. LI. ZnO-coated CuO nanowire arrays: fabrications, optoelectronic properties, and photovoltaic applications. *Optics Express*: Bd. 19, Nr. 12, S. 11271–11279. **2011**.
- [256] Q. BAO, C. M. LI, L. LIAO, H. YANG, W. WANG, C. KE, Q. SONG, H. BAO, T. YU, K. P. LOH, J. GUO. Electrical transport and photovoltaic effects of core-shell CuO/C₆₀ nanowire heterostructure. *Nanotechnology*: Bd. 20, Nr. 6, S. 065203. **2009**.
- [257] R. MOTOYOSHI, T. OKU, H. KIDOWAKI, A. SUZUKI, K. KIKUCHI, S. KIKUCHI, B. JEYADEVAN. Structure and photovoltaic activity of cupric oxide-based thin film solar cells. *Journal of the Ceramic Society of Japan*: Bd. 118, Nr. 1383, S. 1021–1023. **2010**.
- [258] X. ZHAO, P. WANG, Y. GAO, X. XU, Z. YAN, N. REN. CuO/ZnO core/shell nanowire arrays and their photovoltaics application. *Materials Letters*: Bd. 132, S. 409–412. **2014**.
- [259] Y.-F. LIM, J. J. CHOI, T. HANRATH. Facile Synthesis of Colloidal CuO Nanocrystals for Light-Harvesting Applications. *Journal of Nanomaterials*: Bd. 2012, Nr. 7, S. 1–6. **2012**.
- [260] C. JAYATHILAKA, V. KAPAKLIS, W. SIRIPALA, S. JAYANETTI. Improved efficiency of electrodeposited p-CuO/n-Cu₂O heterojunction solar cell. *Applied Physics Express*: Bd. 8, Nr. 6, S. 065503. **2015**.
- [261] M. AZUMA, W. CHEN, H. SEKI, M. CZAPSKI, S. OLGA, K. OKA, M. MIZUMAKI, T. WATANUKI, N. ISHIMATSU, N. KAWAMURA, S. ISHIWATA et al. Colossal negative thermal expansion in BiNiO₃ induced by intermetallic charge transfer. *Nature Communications*: Bd. 2, Nr. 347. **2011**.
- [262] I. PREDA, A. GUTIÉRREZ, M. ABBATE, F. YUBERO, J. MÉNDEZ, L. ALVAREZ, L. SORIANO. Interface effects in the Ni2p x-ray photoelectron spectra of NiO thin films grown on oxide substrates. *Physical Review B*: Bd. 77, Nr. 7, S. 075411. **2008**.
- [263] H. W. NESBITT, D. LEGRAND, G. M. BANCROFT. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators. *Physics and Chemistry of Minerals*: Bd. 27, Nr. 5, S. 357–366. **2000**.
- [264] K. KOTSIS, V. STAEMMLER. Ab initio calculations of the O1s XPS spectra of ZnO and Zn oxo compounds. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*: Bd. 8, Nr. 13, S. 1490–1498. **2006**.

-
- [265] J. LAHTINEN, J. VAARI, A. TALO, A. VEHANEN, P. HAUTOJÄRVI. Adsorption and desorption measurements of CO and O₂ on cobalt. *Vacuum*: Bd. 41, Nr. 1–3, S. 112–114. **1990**.
- [266] A. WALSH, D. J. PAYNE, R. G. EGDELL, G. W. WATSON. Stereochemistry of post-transition metal oxides: revision of the classical lone pair model. *Chemical Society reviews*: Bd. 40, Nr. 9, S. 4455–4463. **2011**.
- [267] V. I. ANISIMOV, M. A. KOROTIN, E. Z. KURMAEV. Band-structure description of Mott insulators (NiO, MnO, FeO, CoO). *Journal of Physics: Condensed Matter*: Bd. 2, Nr. 17, S. 3973–3987. **1990**.
- [268] J. J. YEH, I. LINDAU. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*: Bd. 32, Nr. 1, S. 1–155. **1985**.
- [269] M. TAGUCHI, M. MATSUNAMI, Y. ISHIDA, R. EGUCHI, A. CHAINANI, Y. TAKATA, M. YABASHI, K. TAMASAKU, Y. NISHINO, T. ISHIKAWA, Y. SENBA et al. Revisiting the valence-band and core-level photoemission spectra of NiO. *Physical Review Letters*: Bd. 100, Nr. 20, S. 206401. **2008**.
- [270] D. BARRECA, A. DEVI, R. A. FISCHER, D. BEKERMANN, A. GASPAROTTO, M. GAVAGNIN, C. MACCATO, E. TONDELLO, E. BONTEMPI, E. DEPERO, C. SADA. Strongly oriented Co₃O₄ thin films on MgO(100) and MgAl₂O₄(100) substrates by PE-CVD. *Crystal Engineering Communications*: Bd. 13, S. 3670–3673. **2011**.
- [271] K.-H. LEE, K.-C. OK, H. KIM, J.-S. PARK. The influence of oxygen partial pressure on the performance and stability of Ge-doped InGaO thin film transistors. *Ceramics International*: Bd. 40, Nr. 2, S. 3215–3220. **2014**.
- [272] C.-H. MIN, S. CHO, S.-H. LEE, D.-Y. CHO, W. G. PARK, J. G. CHUNG, E. LEE, J. C. LEE, B. ANASS, J. H. LEE, C. S. HWANG et al. Effect of oxygen partial pressure on the Fermi level of ZnO_{1-x} films fabricated by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*: Bd. 96, Nr. 20, S. 201907. **2010**.
- [273] M. V. GANDUGLIA-PIROVANO, A. HOFMANN, J. SAUER. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*: Bd. 62, Nr. 6, S. 219–270. **2007**.
- [274] H. RAEBIGER, S. LANY, A. ZUNGER. Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu₂O and related materials. *Physical Review B*: Bd. 76, Nr. 4, S. 045209. **2007**.
- [275] M. A. VAN VEENENDAAL, G. A. SAWATZKY. Nonlocal Screening Effects in 2p X-Ray Photoemission Spectroscopy Core-Level Line Shapes of. *Physical Review Letters*: Bd. 70, Nr. 16, S. 2499–2502. **1993**.

-
- [276] Z. ZHU, A. ZHANG, G. OUYANG, G. YANG. Band gap tunability in semiconductor nanocrystals by strain: Size and temperature effect. *Journal of Physical Chemistry C*: Bd. 115, Nr. 14, S. 6462–6466. **2011**.
- [277] B. MUSTAFA, J. GRIFFIN, A. S. ALSULAMI, D. G. LIDZEY, A. R. BUCKLEY. Solution processed nickel oxide anodes for organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*: Bd. 104, Nr. 6, S. 063302. **2014**.
- [278] Z. XUE, X. LIU, Y. LV, N. ZHANG, X. GUO. Low-work-function, ITO-free transparent cathodes for inverted polymer solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*: Bd. 7, Nr. 36, S. 19960–19965. **2015**.
- [279] R. D. SHANNON. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*: Bd. 32, Nr. 5, S. 751–767. **1976**.
- [280] D. R. LIDE. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press: Boca Raton, Florida, **2005**.
- [281] T. YU, Y. ZHU, X. XU, Z. SHEN, P. CHEN, C. T. LIM, J. T. L. THONG, C. H. SOW. Controlled growth and field-emission properties of cobalt oxide nanowalls. *Advanced Materials*: Bd. 17, Nr. 13, S. 1595–1599. **2005**.
- [282] T. LEUNG, C. KAO, W. SU, Y. FENG, C. CHAN. Relationship between surface dipole, work function and charge transfer: Some exceptions to an established rule. *Physical Review B*: Bd. 68, Nr. 19, S. 195408. **2003**.
- [283] F. CHEN, W.-B. WU, S. LI, A. KLEIN. Energy band alignment at ferroelectric/electrode interface determined by photoelectron spectroscopy. *Chinese Physics B*: Bd. 23, Nr. 1, S. 017702. **2014**.
- [284] P. P. BOIX, J. AJURIA, I. ETXEBARRIA, R. PACIOS, G. GARCIA-BELMONTE, J. BISQUERT. Role of ZnO Electron-Selective Layers in Regular and Inverted Bulk Heterojunction Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*: Bd. 2, S. 407–411. **2011**.
- [285] C. KÖRBER, V. KRISHNAKUMAR, A. KLEIN, G. PANACCIONE, P. TORELLI, A. WALSH, J. L. F. DA SILVA, S. H. WEI, R. G. EGDELL, D. J. PAYNE. Electronic structure of In_2O_3 and Sn-doped In_2O_3 by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Physical Review B*: Bd. 81, Nr. 16, S. 165207. **2010**.
- [286] F. CHEN, R. SCHAFRANEK, S. LI, W. B. WU, A. KLEIN. Energy band alignment between $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ and high and low work function conducting oxides — from hole to electron injection. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 43, Nr. 29, S. 295301. **2010**.

-
- [287] P. D. C. KING, T. D. VEAL, F. FUCHS, C. Y. WANG, D. J. PAYNE, A. BOURLANGE, H. ZHANG, G. R. BELL, V. CIMALLA, O. AMBACHER, R. G. EGDELL et al. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 . *Physical Review B*: Bd. 79, Nr. 20, S. 205211. **2009**.
- [288] B. S. TOSUN, R. K. FEIST, A. GUNAWAN, K. A. MKHOYAN, S. A. CAMPBELL, E. S. AYDIL. Sputter deposition of semicrystalline tin dioxide films. *Thin Solid Films*: Bd. 520, Nr. 7, S. 2554–2561. **2012**.
- [289] Y. WANG, B. T. LIU, F. WEI, Z. M. YANG, J. DUA. Effect of (Ba+Sr/Ti) ratio on the dielectric properties for highly (111) oriented (Ba,Sr)TiO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*: Bd. 475, Nr. 1-2, S. 827–831. **2009**.
- [290] M. GRIZALEZ, E. DELGADO, M. E. GÓMEZ, P. PRIETO. Magnetic and electrical properties of BiMnO₃ thin films. *Physica Status Solidi (c)*: Bd. 4, Nr. 11, S. 4203–4208. **2007**.
- [291] S. TAMULEVIČIUS. Stress and strain in the vacuum deposited thin films. *Vacuum*: Bd. 51, Nr. 2, S. 127–139. **1998**.
- [292] S. HU, C. XIANG, S. HAUSSENER, A. D. BERGER, N. S. LEWIS. An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrochemical water-splitting systems. *Energy & Environmental Science*: Bd. 6, Nr. 10, S. 2984–2993. **2013**.
- [293] F. URBACH. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*: Bd. 92, Nr. 5, S. 1324–1324. **1953**.
- [294] S. J. IKHMAYIES, R. N. AHMAD-BITAR. An investigation of the bandgap and Urbach tail of vacuum-evaporated SnO₂ thin films. *Renewable Energy*: Bd. 49, Nr. 3, S. 143–146. **2013**.
- [295] A. P. SUTTON. *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press: New York, **1993**.
- [296] M. BASS. *Handbook of Optics*, 2. Auflage. McGraw-Hill, **1994**.
- [297] M. C. TOROKER, E. A. CARTER. Transition metal oxide alloys as potential solar energy conversion materials. *Journal of Materials Chemistry A*: Bd. 1, Nr. 7, S. 2474–2484. **2013**.
- [298] H. A. GARCIA, R. P. DE MELO, A. AZEVEDO, C. B. ARAÚJO. Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide thin films at 800 nm. *Applied Physics B*: Bd. 111, Nr. 2, S. 313–321. **2013**.

- [299] M. VALANT, D. SUVOROV. Dielectric Characteristics of Bismuth Oxide Solid Solutions with a Fluorite-Like Crystal Structure. *Journal of the American Ceramic Society*: Bd. 87, Nr. 6, S. 1056–1061. **2004**.
- [300] S. W. KANG, S. W. RHEE. Growth of bismuth oxide films by direct liquid injection-metal organic chemical vapor deposition with Bi(tmhd)₃ (tmhd: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione). *Thin Solid Films*: Bd. 468, Nr. 1-2, S. 79–83. **2004**.
- [301] J. GASSMANN, J. BRÖTZ, A. KLEIN. Sputter deposition of indium tin oxide onto zinc phthalocyanine: Chemical and electronic properties of the interface studied by photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*: Bd. 258, Nr. 8, S. 3913–3919. **2012**.
- [302] T. MINAMI, Y. NISHI, T. MIYATA, J. NOMOTO. High-Efficiency Oxide Solar Cells with ZnO/Cu₂O Heterojunction Fabricated on Thermally Oxidized Cu₂O Sheets. *Applied Physics Express*: Bd. 4, Nr. 6, S. 062301. **2011**.
- [303] P. PATNAIK. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill: New York, **2003**.
- [304] F. SÄUBERLICH. Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten. Dissertation, Fachbereich 11, Technische Universität Darmstadt. **2006**.
- [305] A. L. ALLRED, E. G. ROCHOW. A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*: Bd. 5, Nr. 4, S. 264–268. **1958**.
- [306] S.-H. YOO, A. WALSH, D. O. SCANLON, A. SOON. Electronic structure and band alignment of zinc nitride, Zn₃N₂. *RSC Advances*: Bd. 4, Nr. 7, S. 3306. **2014**.
- [307] S. GOWTHAM, M. DESHPANDE, A. COSTALES, R. PANDEY. Structural, Energetic, Electronic, Bonding, and Vibrational Properties of Ga₃O, Ga₃O₂, Ga₃O₃, Ga₂O₃, and GaO₃ Clusters. *The Journal of Physical Chemistry B*: Bd. 109, Nr. 31, S. 14836–14844. **2005**.
- [308] S. LANY, D. S. GINLEY, W. TUMAS, A. ZUNGER. Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only. *Physical chemistry chemical physics*: Bd. 16, Nr. 8, S. 3706–3714. **2014**.
- [309] W. A. HARRISON, J. TERSOFF. Tightbinding theory of heterojunction band lineups and interface dipoles. *Journal of Vacuum Science & Technology B*: Bd. 4, Nr. 4, S. 1068–1073. **1986**.
- [310] W. A. HARRISON. Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond. W. H. Freeman und Company: San Francisco, USA, **1989**.

-
- [311] Y. CHAO, W. TANG, X. WANG. Properties of Resistivity, Reflection and Absorption Related to Structure of ITO Films. *Journal of Materials Science & Technology*: Bd. 28, Nr. 4, S. 325–328. **2012**.
- [312] N. JIANG, D. G. GEORGIEV, T. WEN, A. H. JAYATISSA. Reactive radio frequency sputtering deposition and characterization of zinc nitride and oxynitride thin films. *Thin Solid Films*: Bd. 520, Nr. 6, S. 1698–1704. **2012**.
- [313] H. A. WRIEDT. The N-Zn (Nitrogen-Zinc) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*: Bd. 9, Nr. 3, S. 274–251. **1988**.
- [314] N. JIANG. Reactive sputtering deposition and characterization of zinc nitride and oxy-nitride films for electronic and photovoltaic applications. Dissertation, University of Toledo. **2013**.
- [315] J. DEUERMEIER, H. F. WARDENGA, J. MORASCH, S. SIOL, S. NANDY, T. CALMEIRO, A. KLEIN, E. FORTUNATO. Highly conductive grain boundaries in copper oxide thin films. *Journal of Applied Physics*: Bd. 119, Nr. 23, S. 235303. **2016**.
- [316] J. ZAAENEN, G. A. SAWATZKY, J. W. ALLEN. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical Review Letters*: Bd. 55, Nr. 4, S. 418–421. **1985**.
- [317] J. ZAAENEN, G. SAWATZKY, J. ALLEN. The electronic structure and band gaps in transition metal compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*: Bd. 54, S. 607–611. **1986**.
- [318] J. ZAAENEN, G. A. SAWATZKY. Systematics in band gaps and optical spectra of 3D transition metal compounds. *Journal of Solid State Chemistry*: Bd. 88, Nr. 1, S. 8–27. **1990**.
- [319] F. CHEN, R. SCHAFRANEK, A. WACHAU, S. ZHUKOV, J. GLAUM, T. GRANZOW, H. VON SEGGERN, A. KLEIN. Barrier heights, polarization switching, and electrical fatigue in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics with different electrodes. *Journal of Applied Physics*: Bd. 108, Nr. 10, S. 104106. **2010**.



A Anhang

Im Folgenden sind die mit XPS gemessenen Detail-Spektren von Grenzflächenexperimenten dargestellt, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in der Arbeit zu finden sind. Hierbei sind jeweils die intensivsten Emissionslinien der beteiligten Elemente, sowie die Valenzband-Spektren der Schichten gezeigt. Die Spektren sind nach steigender Depositionszeit der schrittweise abgeschiedenen Schicht von unten nach oben angeordnet. Die kumulierte Abscheidedauer ist jeweils im O 1s-Spektrum angegeben und gilt in gleicher Reihenfolge ebenfalls für die anderen Spektren in den Diagrammen. Des Weiteren ist die Auswertung der Valenzband-Maxima veranschaulicht. Die daraus resultierenden Bindungsenergien sind im jeweiligen Spektrum in eV angegeben.

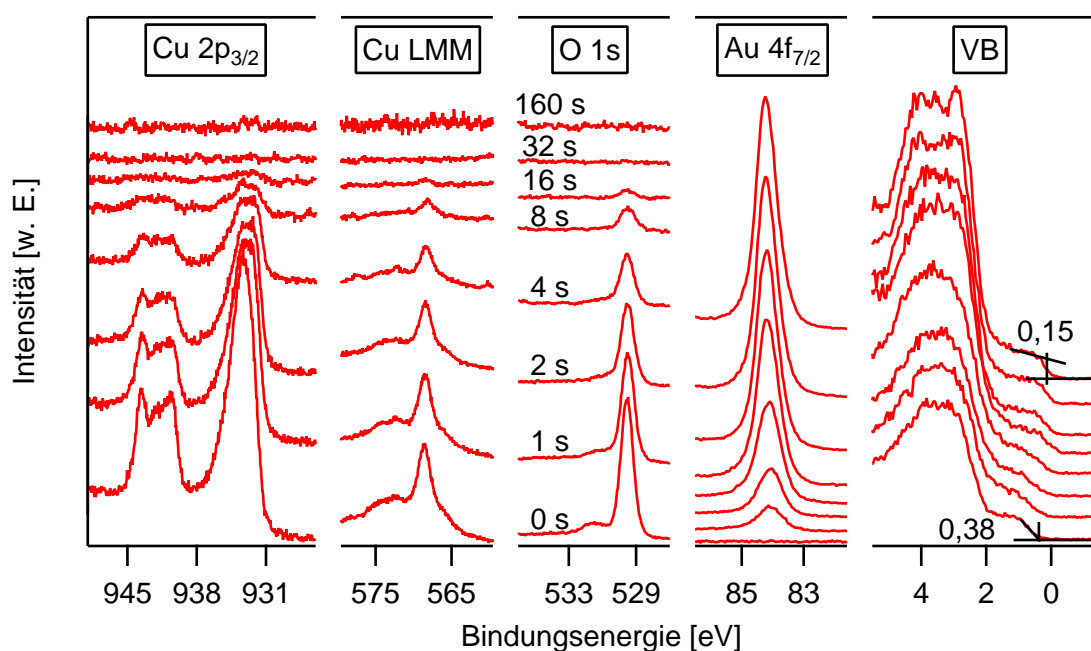


Abbildung A.1: Detailspektren des CuO|Au-Grenzflächenexperiments.

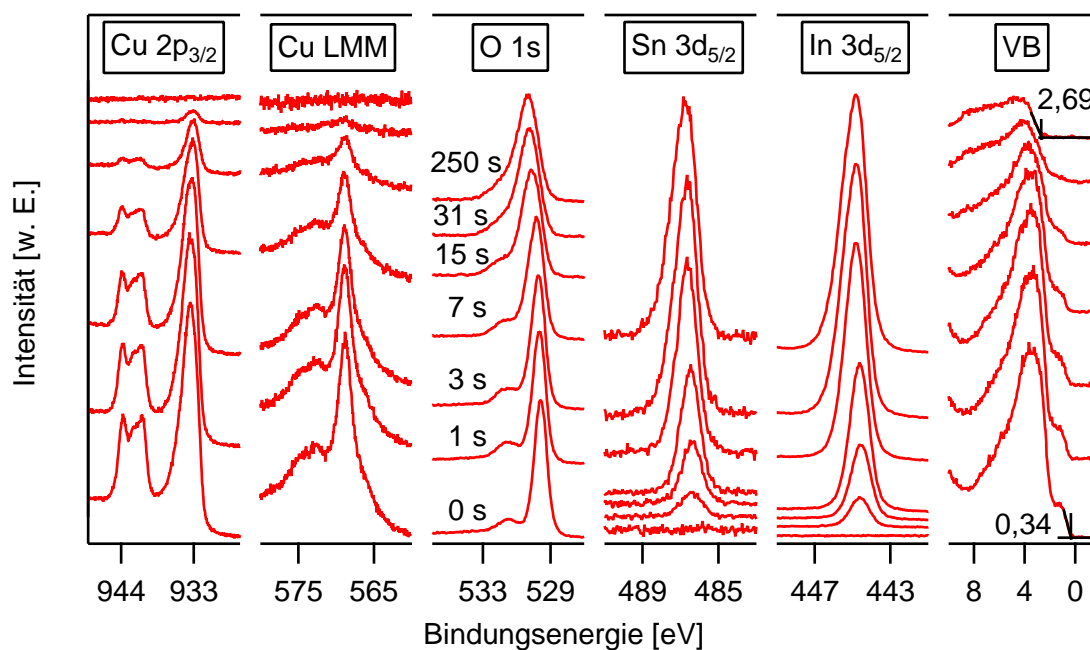


Abbildung A.2: Detailspektren des CuO|ITO-Grenzflächenexperiments.

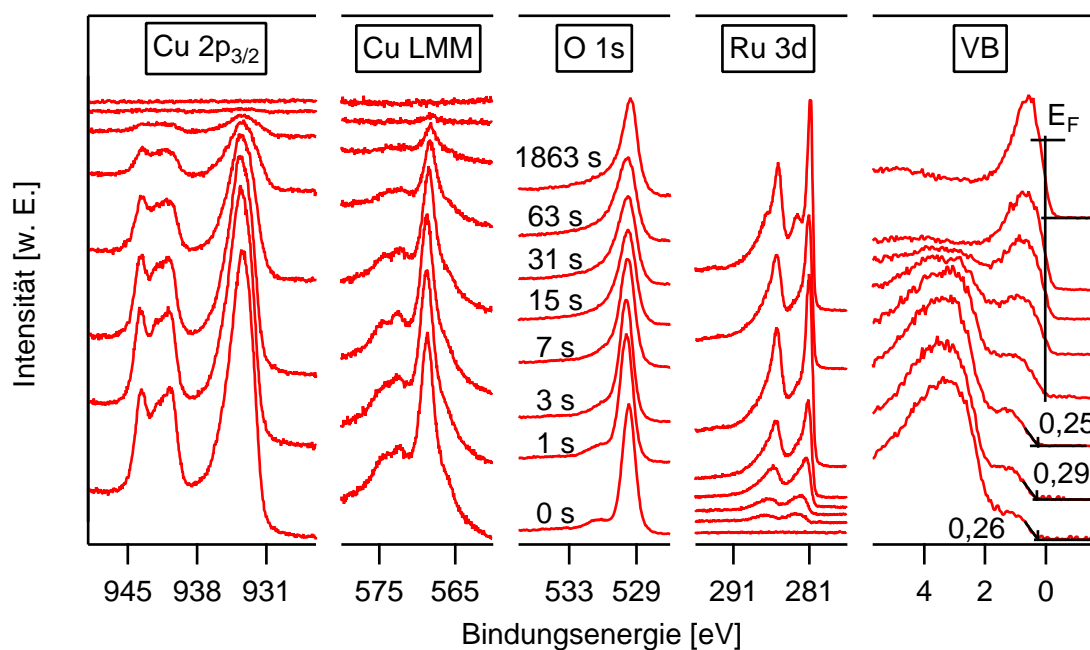


Abbildung A.3: Detailspektren des CuO|RuO₂-Grenzflächenexperiments.

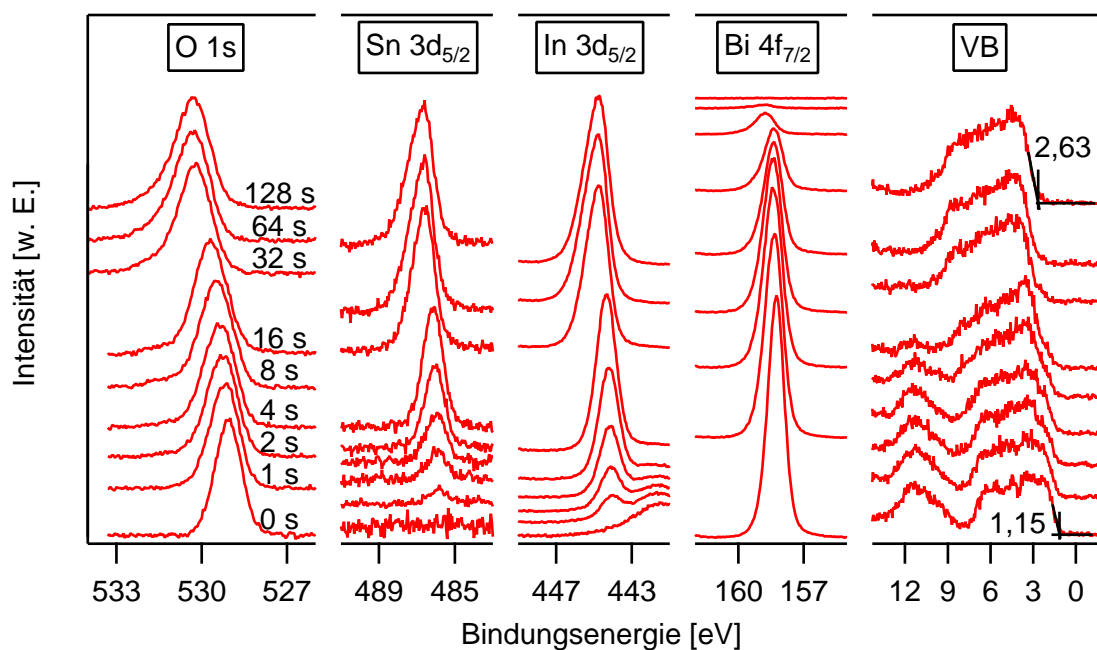


Abbildung A.4: Detailspektren des $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{ITO}$ -Grenzflächenexperiments.

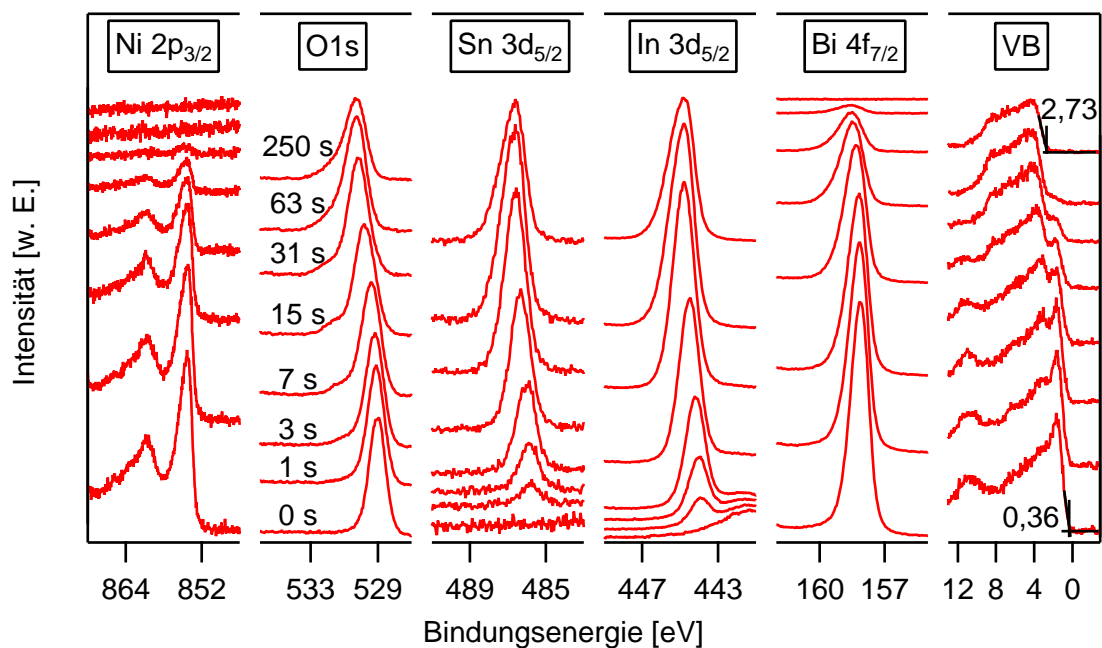


Abbildung A.5: Detailspektren des $\text{BiNiO}|\text{ITO}$ -Grenzflächenexperiments.

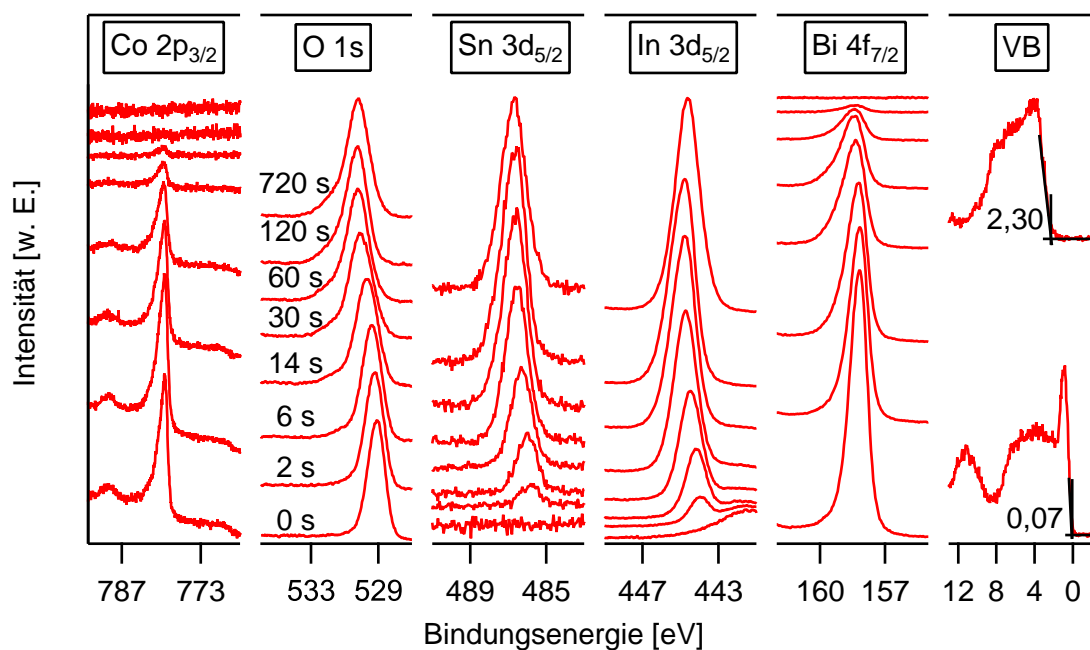


Abbildung A.6: Detailspektren des BiCoO₃/ITO-Grenzflächenexperiments.

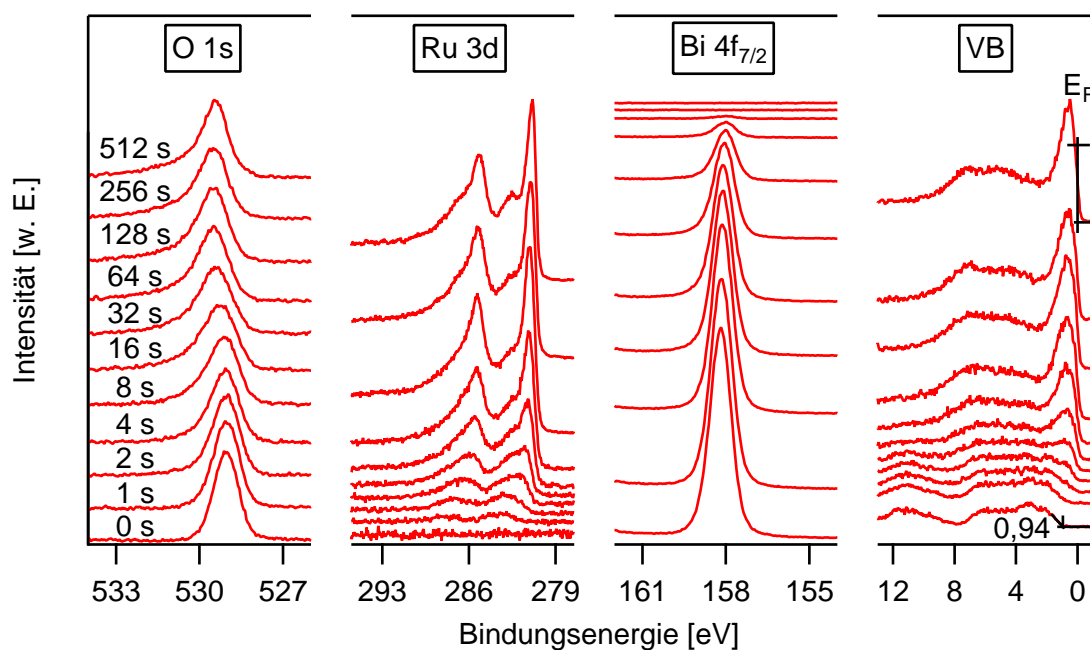


Abbildung A.7: Detailspektren des $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{RuO}_2$ -Grenzflächenexperiments.

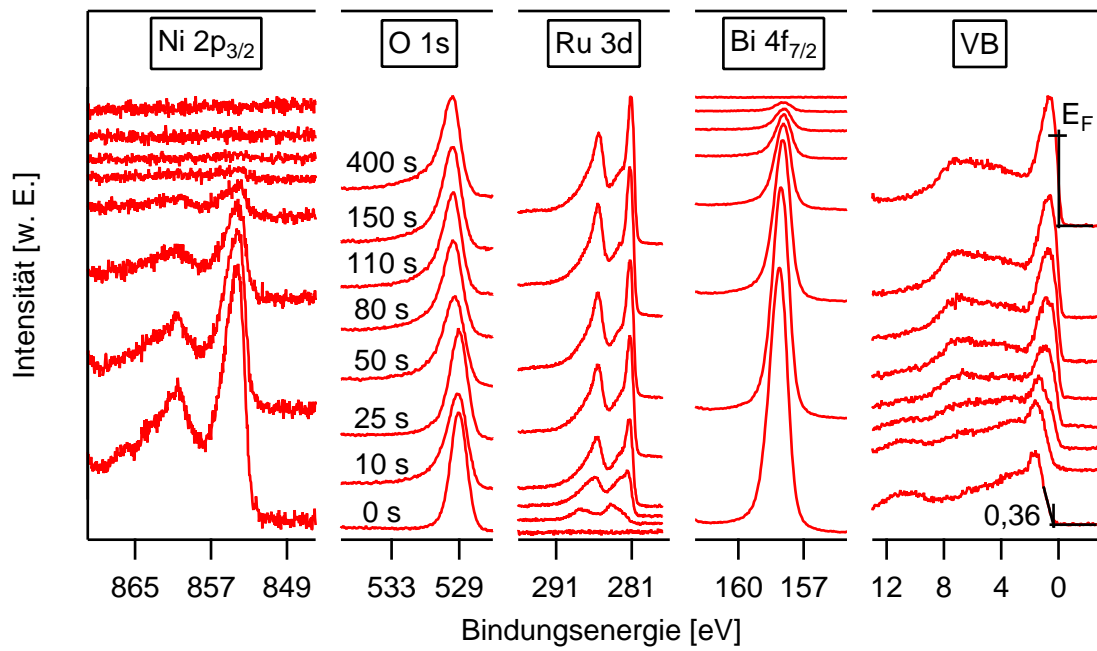


Abbildung A.8: Detailspektren des BiNiO|RuO₂-Grenzflächenexperiments.

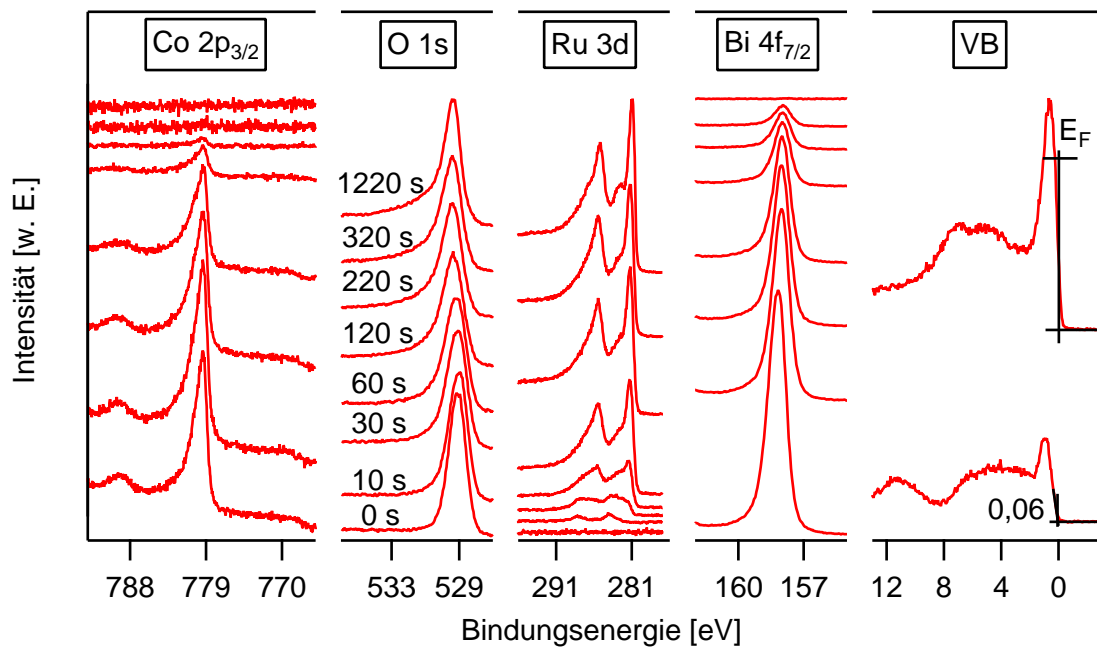


Abbildung A.9: Detailspektren des BiCoO|RuO₂-Grenzflächenexperiments.

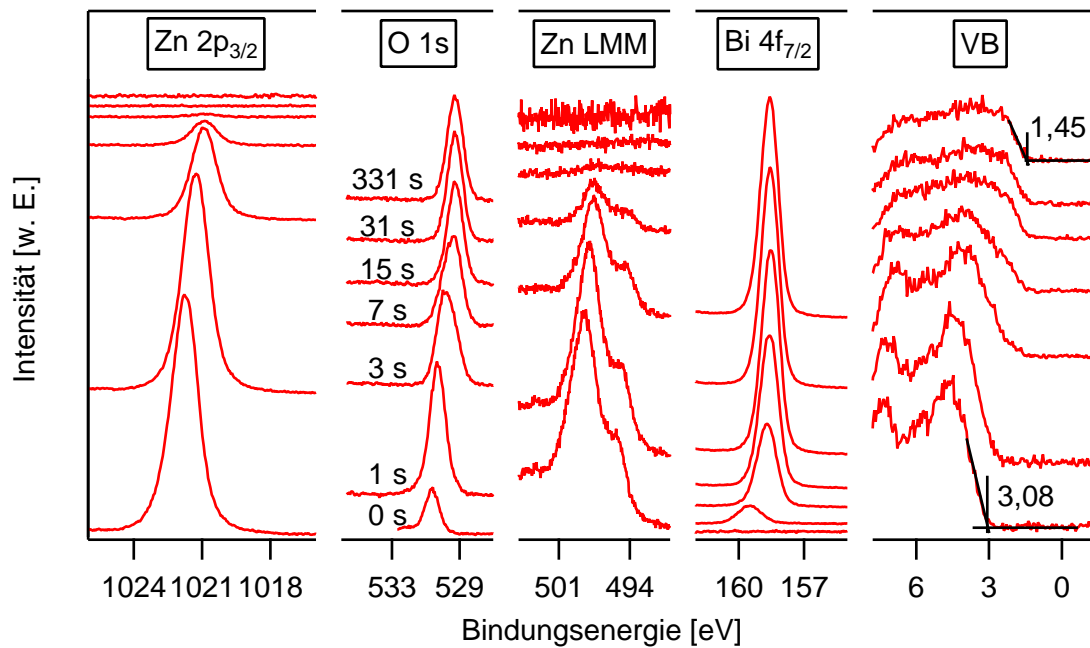


Abbildung A.10: Detailspektren des ZnO|Bi₂O₃-Grenzflächenexperiments.

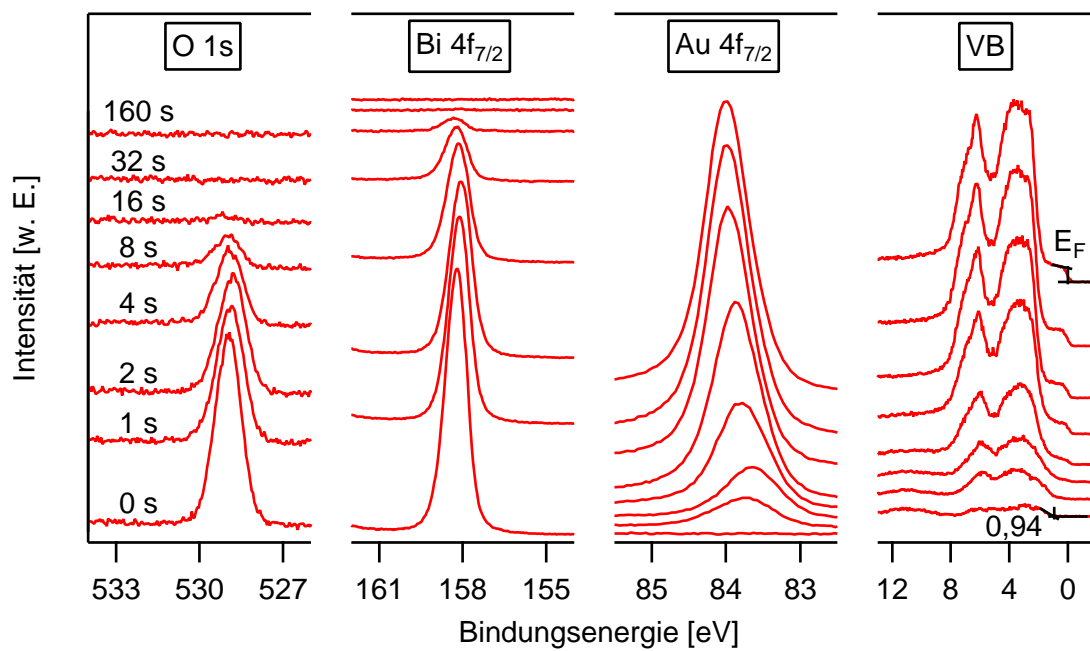


Abbildung A.11: Detailspektren des Bi₂O₃|Au-Grenzflächenexperiments.

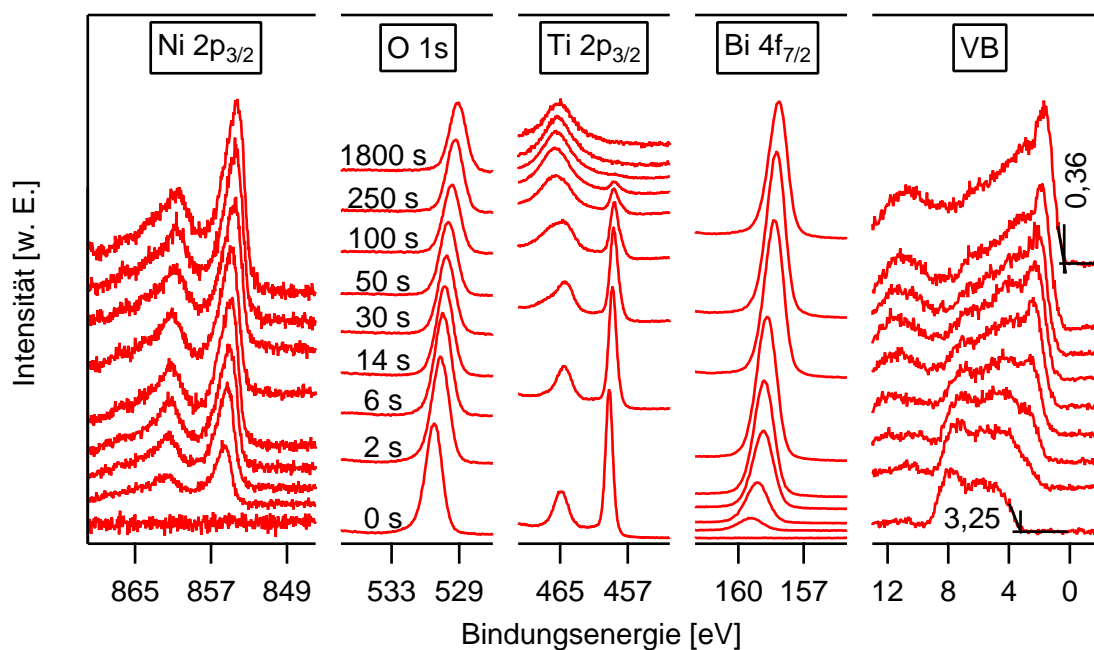


Abbildung A.12: Detailspektren des $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{Au}$ -Grenzflächenexperiments.

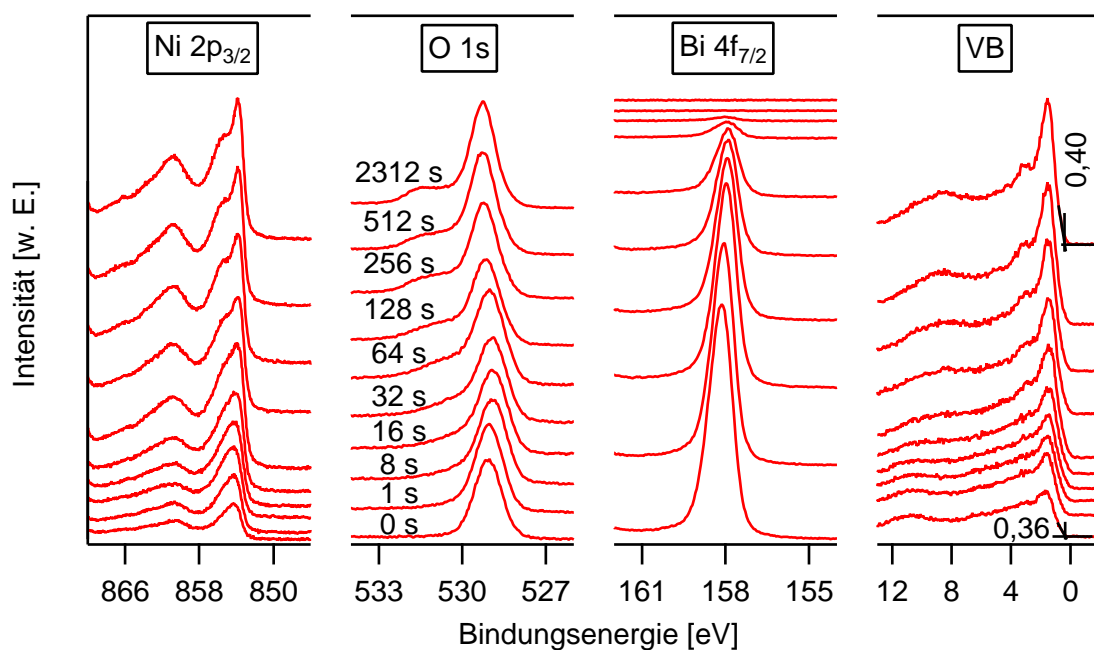


Abbildung A.13: Detailspektren des $\text{BiNiO}|\text{NiO}$ -Grenzflächenexperiments.

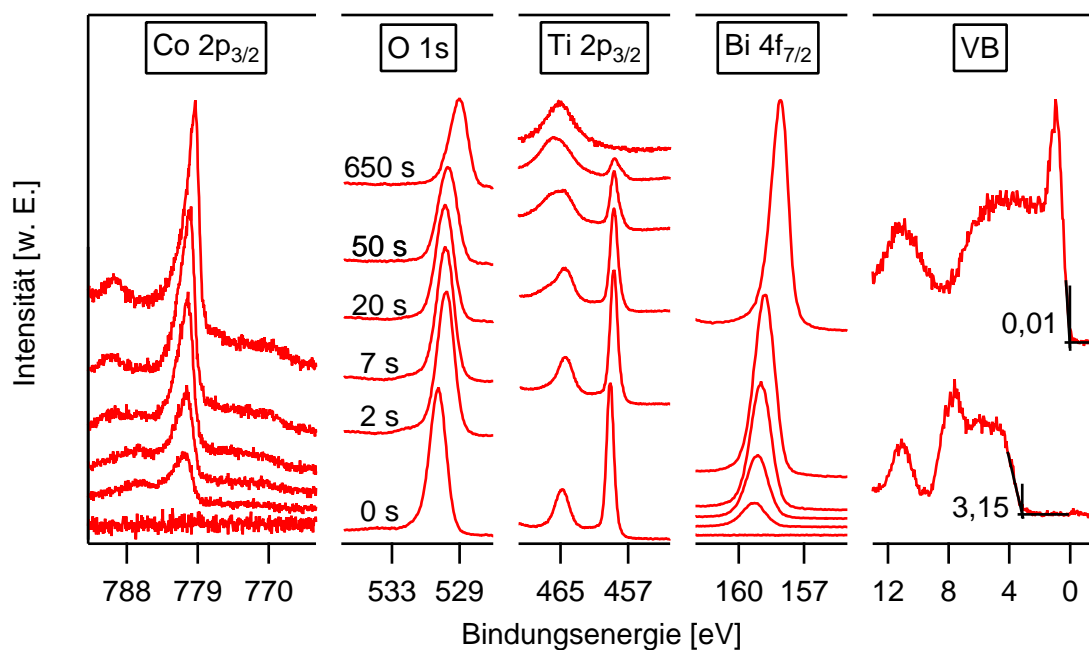


Abbildung A.14: Detailspektren des $\text{TiO}_2/\text{BiCoO}$ -Grenzflächenexperiments.

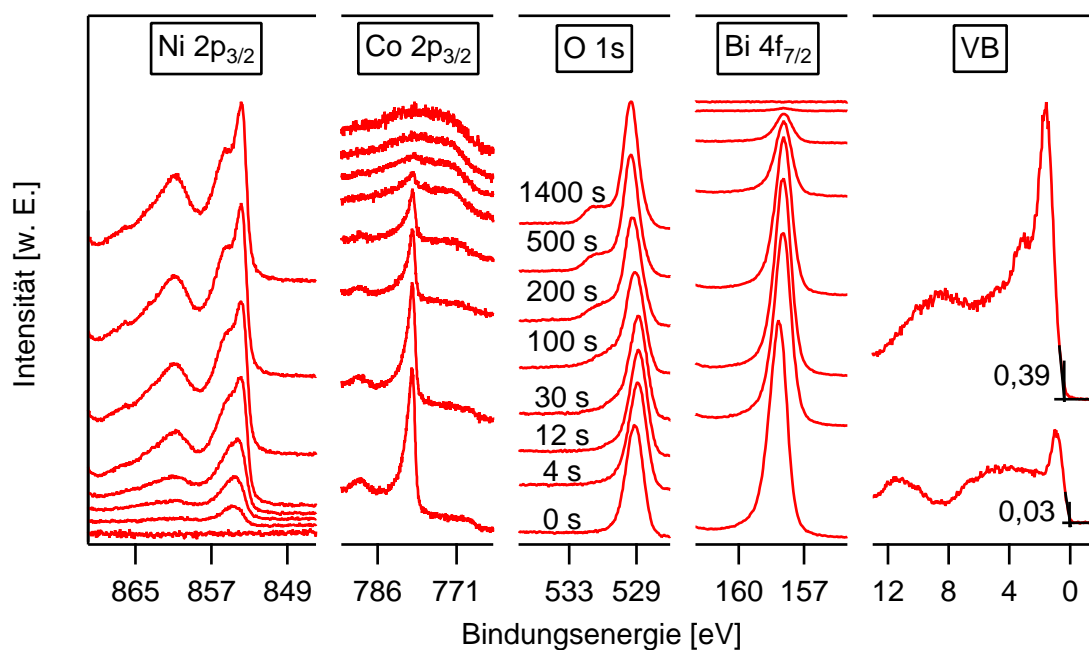


Abbildung A.15: Detailspektren des BiCoO/NiO -Grenzflächenexperiments.

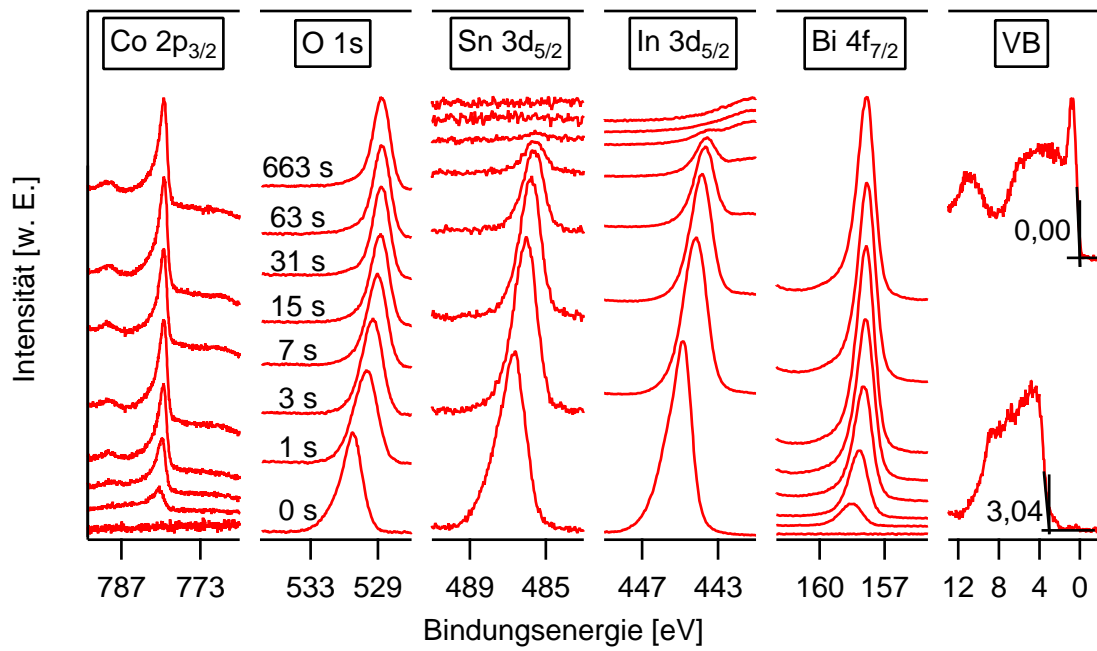


Abbildung A.16: Detailspektren des ITO|BiCoO-Grenzflächenexperiments.

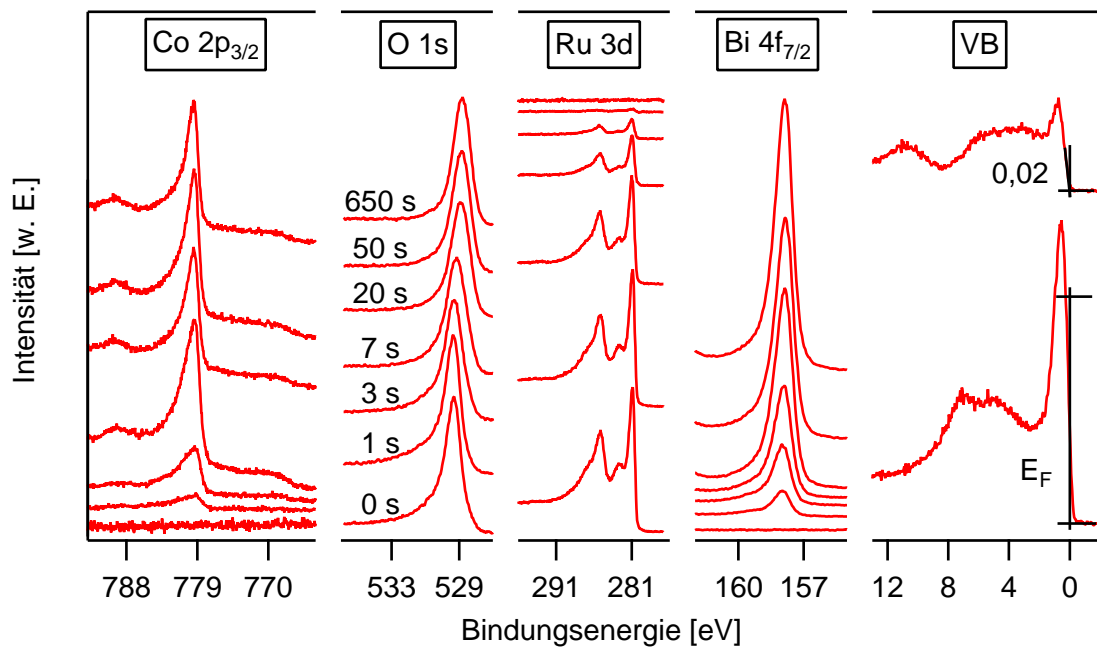


Abbildung A.17: Detailspektren des RuO₂|BiCoO-Grenzflächenexperiments.

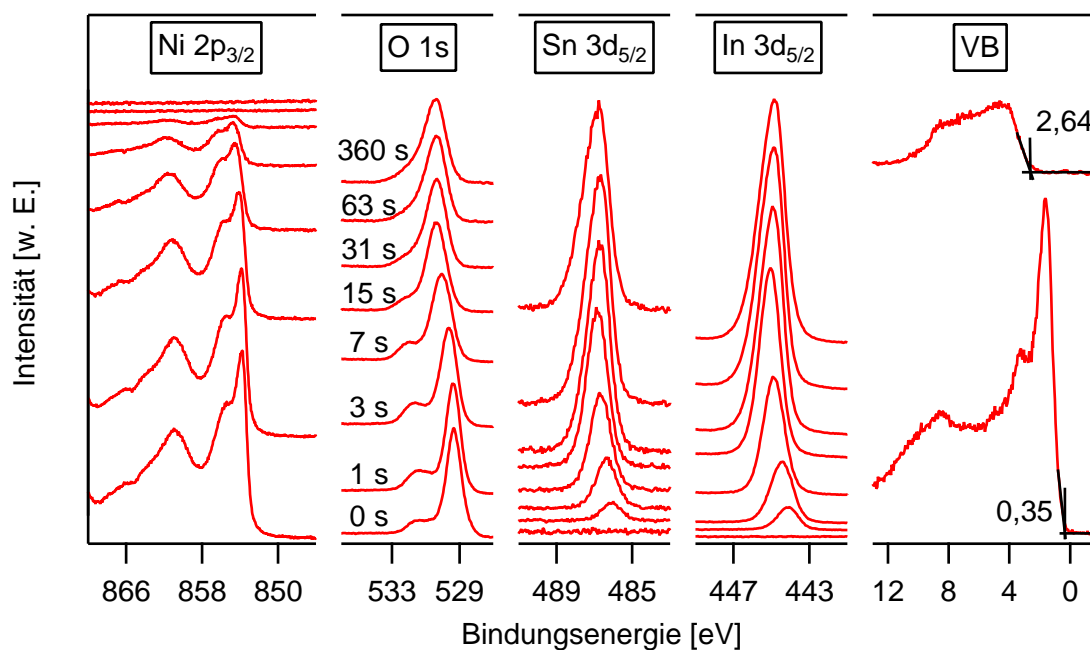


Abbildung A.18: Detailspektren des NiO|ITO-Grenzflächenexperiments.

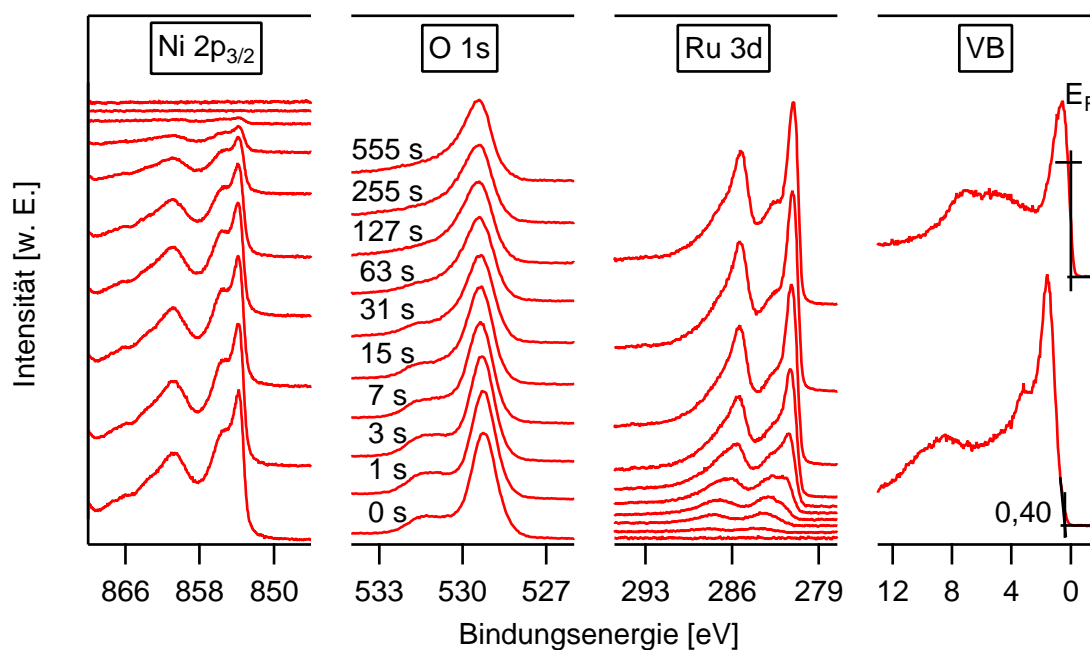


Abbildung A.19: Detailspektren des NiO|RuO₂-Grenzflächenexperiments.

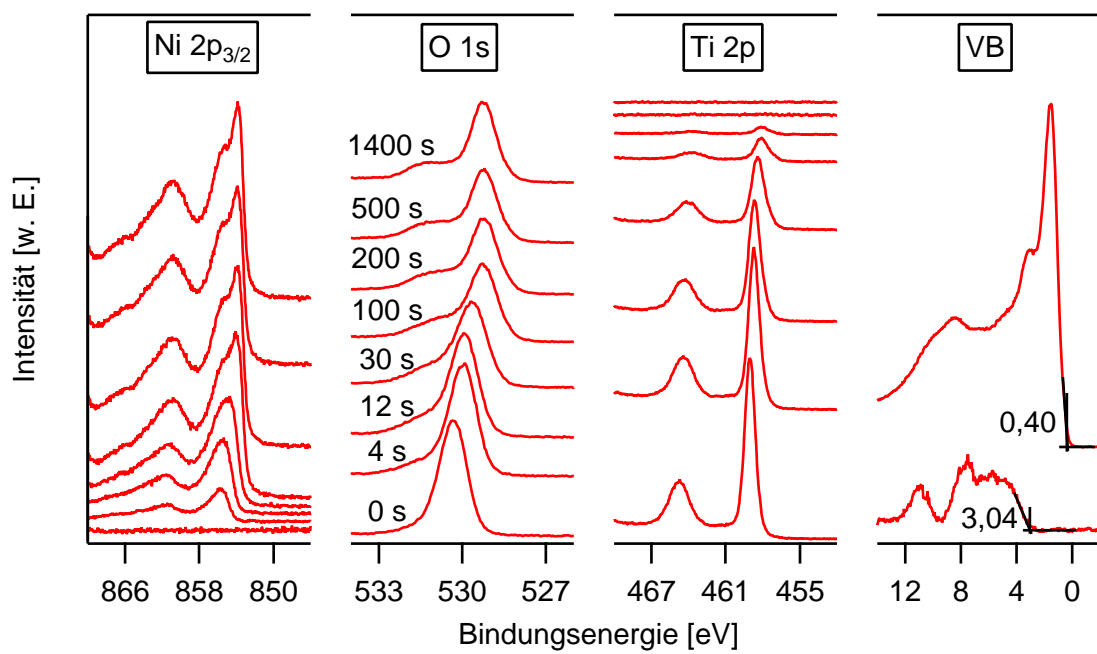


Abbildung A.20: Detailspektren des TiO_2/NiO -Grenzflächenexperiments.



Abbildungsverzeichnis

2.1	Energiebänder für Metalle, Halbleiter und Isolatoren	8
2.2	Direkte und indirekte Bandlücken	11
2.3	Banddiagramm mit Donator-Niveau	12
2.4	Oberflächenpotentiale	14
2.5	Kontaktbildung zwischen n-Halbleiter und Metall	17
2.6	Kontaktbildung zwischen zwei Halbleitern	18
2.7	Schottky-Modell und Grenzflächenindex	19
2.8	Ladungsträger-Transport über die Grenzfläche	22
2.9	Der p-n-Kontakt	26
2.10	Die n-i-p-Struktur	27
2.11	Rekombinationsmechanismen	29
2.12	Energieband-Versätze	31
4.1	Magnetron-Kathodenzerstäubung	44
4.2	Leistungs- bzw. O ₂ -Partialdruck-Abhängigkeit der DC-Spannung	46
4.3	Kationen-Verhältnisse von BiNiO-Schichten	48
4.4	Energetische Verhältnisse der Photoelektronenemission	51
4.5	Mittlere freie Weglänge von Photoelektronen	52
4.6	Beispiel einer Energiekalibrierung von Detailspektren	56
4.7	Auswertungsverfahren von UPS-SEK und XPS-VBM	57
4.8	Ablauf eines Grenzflächenexperiments	59
4.9	Linearer Vierpunkt-Aufbau mit Ersatzschaltbild	60
4.10	Prinzip einer Hall-Messung	61
4.11	UV/VIS/NIR-Transmissions-Spektroskopie	63
4.12	Transmissions-Spektrum einer Bi ₂ O ₃ -Probe	64
4.13	Absorptionskoeffizient einer Bi ₂ O ₃ -Probe mit Tauc-Plot	65
4.14	J/U-Kennlinie einer Solarzelle	66
4.15	Ersatzschaltbild einer Solarzelle	68
5.1	DAISY-MAT und DAISY-SOL	73
5.2	Deckelflansch in drei Ansichten	76
5.3	Kammer zur Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung am DAISY-MAT	77
6.1	Schattenmaske und Fotos von Solarzellen	83

7.1	Übersichtsspektrum einer CuO-Probe	89
7.2	PE-Spektren unterschiedlicher Oxidationsstufen von Kupfer	90
7.3	VBM in Abhängigkeit von T_{Sub} und Sauerstoffanteil sowie E_1 in Abhängigkeit des VBM	91
7.4	Beispiel einer UPS-Messung an CuO	92
7.5	Spektren der ungeheizten $\text{TiO}_2 \text{CuO}$ -Grenzfläche	94
7.6	Spektren der geheizten $\text{TiO}_2 \text{CuO}$ -Grenzfläche	94
7.7	Bandanpassung der $\text{TiO}_2 \text{CuO}$ -Grenzflächen	95
7.8	Banddiagramme der $\text{TiO}_2 \text{CuO}$ -Grenzflächen	96
7.9	Bandanpassung und Banddiagramm der $\text{CuO} \text{Au}$ -Grenzfläche	98
7.10	Bandanpassungen der $\text{CuO} \text{ITO}$ - und $\text{CuO} \text{RuO}_2$ -Grenzfläche	100
7.11	Banddiagramme der $\text{CuO} \text{ITO}$ - und $\text{CuO} \text{RuO}_2$ -Grenzfläche	101
7.12	Bandlückenbestimmung von dünnen CuO-Schichten	104
7.13	Spezifischer Widerstand von CuO aufgetragen über dem VBM	106
7.14	Temperatur- und atmosphärenabhängige Widerstandsmessungen an CuO	107
7.15	XRD-Messungen an CuO-Schichten	109
7.16	J/U-Kennlinien von CuO-Solarzellen	110
8.1	Übersichtsspektren von BiNiO und BiCoO sowie Bi_2O_3 , NiO und Co_3O_4	114
8.2	Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren von BiNiO , Bi_2O_3 und NiO	115
8.3	Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren von BiCoO , Bi_2O_3 und Co_3O_4	117
8.4	Stöchiometrie dünner BiNiO - und BiCoO -Schichten	118
8.5	Valenzbänder von Bi_2O_3 in Abhängigkeit der Depositions-Parameter	120
8.6	Detailspektren der $\text{Ni } 2p_{3/2}$ -Emission für unterschiedliche BBN-Werte	121
8.7	$\text{Co } 2p_{3/2}$ -Emission und Valenzband-Region	122
8.8	BiNiO -Rumpfniveau-Emissionen relativ zum VBM	124
8.9	BiCoO -Rumpfniveau-Emissionen relativ zum VBM	126
8.10	Austrittsarbeit und Ionisationspotential von BiNiO in Abhängigkeit des BBN-Werts	128
8.11	Sekundärelektronenkanten im Vergleich	129
8.12	Austrittsarbeit und Ionisationspotential von BiCoO in Abhängigkeit des BBC-Werts	130
8.13	Bandanpassungen Bi-haltiger Materialien zu ITO	132
8.14	Bandanpassungen Bi-haltiger Materialien zu RuO_2	134
8.15	Banddiagramme der Grenzflächen zwischen Bi-haltigen Oxiden und ITO bzw. RuO_2	136
8.16	Bandanpassungen der $\text{ZnO} \text{Bi}_2\text{O}_3$ - und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \text{Au}$ -Grenzfläche	138
8.17	Banddiagramm der $\text{ZnO} \text{Bi}_2\text{O}_3$ - und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \text{Au}$ -Grenzfläche	139
8.18	Bandanpassungen der $\text{TiO}_2 \text{BiNiO}$ - und $\text{BiNiO} \text{NiO}$ -Grenzfläche	141

8.19 Bandanpassungen der $\text{TiO}_2 \text{BiCoO}$ - und $\text{BiCoO} \text{NiO}$ -Grenzfläche	142
8.20 Banddiagramme der Grenzflächen von BiNiO und BiCoO jeweils zu TiO_2 und NiO	143
8.21 Zusammenstellung der $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Spektren von BiCoO -Schichten auf un- terschiedlichen Substraten	145
8.22 Bandanpassungen der $\text{ITO} \text{BiCoO}$ - und $\text{RuO}_2 \text{BiCoO}$ -Grenzfläche	146
8.23 Bandanpassungen der $\text{NiO} \text{ITO}$ - und $\text{NiO} \text{RuO}_2$ -Grenzfläche	147
8.24 Bandanpassung der $\text{TiO}_2 \text{NiO}$ -Grenzfläche	148
8.25 Banddiagramme der $\text{NiO} \text{ITO}$ -, $\text{NiO} \text{RuO}_2$ - sowie $\text{TiO}_2 \text{NiO}$ -Grenzfläche . .	149
8.26 Röntgendiffraktogramme von Bi_2O_3 -Schichten	151
8.27 XRD-Messungen an BiNiO - und BiCoO -Schichten	153
8.28 Transmissions-Messungen an dünnen Bi_2O_3 -Schichten	155
8.29 Transmissions-Messungen an dünnen BiNiO -Schichten	157
8.30 Abhängigkeit der Bandlücke vom BBN-Wert dünner BiNiO -Schichten . . .	158
8.31 Transmissions-Messungen an dünnen BiCoO -Schichten	159
8.32 Tauc-Plot und BBC-Abhängigkeit der Bandlücke für BiCoO -Schichten . . .	161
8.33 Spezifischer Widerstand dünner BiNiO - und BiCoO -Schichten in Abhän- gigkeit der Bandlücke	163
8.34 Spezifischer Widerstand dünner BiNiO - und BiCoO -Schichten in Abhän- gigkeit der Dotierung	164
8.35 Temperaturabhängige elektrischen Messungen an BiNiO - und BiCoO - Schichten	165
8.36 Impedanz-Spektroskopie an dünnen Bi_2O_3 -Schichten	167
8.37 J/U-Kennlinien und Parameter von Bi_2O_3 -Solarzellen	168
8.38 J/U-Kennlinien und Parameter von BiNiO -Solarzellen	170
8.39 J/U-Kennlinien und Parameter von BiCoO -Solarzellen	173
8.40 Valenzband-Spektren zu den Doterversuchen von Bi_2O_3 mit Ag	175
9.1 Übersichtsspektren von ZnO - bzw. ZnON -Schichten	181
9.2 Rumpfniveau- und Valenzband-Spektren von ZnO - bzw. ZnON -Schichten .	181
9.3 Modifizierter Auger-Parameter in Abhängigkeit des Sauerstoff-Anteils von ZnON	182
9.4 Atomare Zusammensetzung der ZnON -Schichten	183
9.5 Austrittsarbeit, VBM und Bandlücke in Abhängigkeit des Sauerstoff- Gehalts von ZnON	184
9.6 E_g in Abhängigkeit des Sauerstoff-Gehalts von ZnON -Proben	185
9.7 Bandlückenbestimmung von dünnen ZnON -Schichten	187
9.8 Spezifische Leitfähigkeit, Mobilität und Ladungsträgerkonzentration von ZnON in Abhängigkeit des OON-Werts	189

9.9	Oxidation von ZnON durch Lagerung unter Umgebungsbedingungen . . .	190
10.1	PES-, optische und elektrische Messungen an dünnen BiNiO-Schichten . .	194
10.2	Elektronenkonfiguration für Ni^{+2} und Co^{+3}	195
10.3	Hubbard-Bänder und Klassifizierung nach Zaanen, Sawatzky und Allen . .	197
10.4	Elektronische Zustände von NiO	198
10.5	PES-, optische und elektrische Messungen an dünnen BiCoO-Schichten . .	199
10.6	PES- und optische Messungen an dünnen ZnON-Schichten	200
10.7	Bandanpassung von Oxiden mit ITO bzw. RuO_2 als Referenzmaterial . . .	202
10.8	Fermi-Niveau von Absorbern bei Kontakt zu verschiedenen Materialien . .	205
10.9	Vergleich der Absorber hinsichtlich E_G , ΔE_F^{max} , $\Delta E_F^{\text{I/R}}$ sowie U_{OC}	207
A.1	Detailspektren des CuO Au-Grenzflächenexperiments	241
A.2	Detailspektren des CuO ITO-Grenzflächenexperiments	242
A.3	Detailspektren des CuO RuO_2 -Grenzflächenexperiments	242
A.4	Detailspektren des Bi_2O_3 ITO-Grenzflächenexperiments	243
A.5	Detailspektren des BiNiO ITO-Grenzflächenexperiments	243
A.6	Detailspektren des BiCoO ITO-Grenzflächenexperiments	244
A.7	Detailspektren des Bi_2O_3 RuO_2 -Grenzflächenexperiments	244
A.8	Detailspektren des BiNiO RuO_2 -Grenzflächenexperiments	245
A.9	Detailspektren des BiCoO RuO_2 -Grenzflächenexperiments	245
A.10	Detailspektren des ZnO Bi_2O_3 -Grenzflächenexperiments	246
A.11	Detailspektren des Bi_2O_3 Au-Grenzflächenexperiments	246
A.12	Detailspektren des Bi_2O_3 Au-Grenzflächenexperiments	247
A.13	Detailspektren des BiNiO NiO-Grenzflächenexperiments	247
A.14	Detailspektren des TiO_2 BiCoO-Grenzflächenexperiments	248
A.15	Detailspektren des BiCoO NiO-Grenzflächenexperiments	248
A.16	Detailspektren des ITO BiCoO-Grenzflächenexperiments	249
A.17	Detailspektren des RuO_2 BiCoO-Grenzflächenexperiments	249
A.18	Detailspektren des NiO ITO-Grenzflächenexperiments	250
A.19	Detailspektren des NiO RuO_2 -Grenzflächenexperiments	250
A.20	Detailspektren des TiO_2 NiO-Grenzflächenexperiments	251

Tabellenverzeichnis

5.1	Anregungsenergien	75
6.1	Depositions-Parameter für Magnetron-Kathodenzerstäubung	81
6.2	Depositions-Parameter für Ko-Magnetron-Kathodenzerstäubung	82
7.1	Depositionsbedingungen und XPS-Ergebnisse dünner CuO-Schichten . . .	88
9.1	Depositionsbedingungen und XPS-Ergebnisse dünner ZnON-Schichten . .	180



Danksagung

Ich danke allen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei den folgenden Personen:

- **Apl. Prof. Dr. Andreas Klein** für die hervorragende Betreuung und Motivation während der Promotion und auch bereits in der Zeit davor.
- **Prof. Dr. Wolfram Jaegermann** für die Möglichkeit diese Arbeit innerhalb des Fachgebiets Oberflächenforschung unter Verwendung von exzellenten UHV-Systemen durchzuführen. Des Weiteren führte seine tragende Rolle innerhalb des All-Oxide PV Projekts zu einer gesicherten Finanzierung dieser Arbeit, wofür ich mich ebenfalls bedanken möchte.
- **Prof. Dr. Wolfgang Ensinger** für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- **Dr. Joachim Brötz und Hans F. Wardenga** für die Durchführung von XRD-Messungen und die Unterstützung bei der Interpretation der resultierenden Ergebnisse.
- **Karsten Rachut, Thorsten Bayer und Shunyi Li** für die Einführung in den Umgang mit UHV-Anlagen und die Unterstützung während der Anfangsphase meiner Promotion.
- **Christian Lohaus** für das angenehme Zusammenleben und -arbeiten im Büro und Labor. Du hattest stets hilfreiche Ideen und Anregungen und standest immer zur Verfügung, wenn es mal wieder was zu schrauben gab. Vielen Dank dafür.
- Der guten Fee des DAISY-MAT **Rabea Zeuch** für die Unterstützung im Labor und die gewissenhafte Arbeit im Rahmen ihres *advanced research labs*.
- Der gesamten **Arbeitsgruppe Oberflächenforschung** und insbesondere der **Oxid-Gruppe** sowohl für die angenehme Arbeitsatmosphäre als auch für die schöne Zeit neben der Arbeit.

-
- Meinen Eltern **Iris** und **Walter Morasch** die mich in jeder Lebenslage unterstützen.
 - Abschließend bedanke ich mich bei allen, die nicht namentlich genannt wurden, aber dennoch zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Jan Morasch

Persönliche Daten

Geburtsdatum	04.03.1986
Geburtsort	Worms
Staatsangehörigkeit	deutsch
Adresse	Danziger Straße 31, D-68623 Lampertheim
E-Mail	j.morasch@web.de

Berufliche Laufbahn

05/2016–heute	IXYS Semiconductor GmbH Entwicklungsingenieur für Leistungshalbleitermodule / Prozessingenieur für Löt- und Verbindungstechnik
09/2012–02/2016	Technische Universität Darmstadt Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Promotion) Fachbereich: Materialwissenschaft Fachgebiet: Oberflächenforschung
09/2010–12/2010	Fraunhofer IGB Stuttgart Betriebspraktikum Abteilung: Grenzflächen und Materialwissenschaft Arbeitsgruppe: Anorganische Grenzflächen und Membranen Betreuer: Dr. Thomas Schiestel / Christopher Hänel Thema: Herstellung und Charakterisierung von Membranen zur Energiegewinnung mittels Osmose
09/2005–06/2006	Zivildienst Stadtverwaltung Lampertheim

Ausbildung

09/2012–heute	Technische Universität Darmstadt Promotion Fachgebiet: Materialwissenschaft Fachbereich: Oberflächenforschung Betreuung: Prof. Dr. Klein / Prof. Dr. Jaegermann Angestrebter Abschluss: Dr.-Ing. Titel der Dissertation: Deposition, Charakterisierung und Bandanpassung oxidischer Dünnschichtmaterialien zur Lichtabsorption
10/2006–05/2012	Technische Universität Darmstadt Studium der Materialwissenschaft Abschluss: Diplom Abschlussnote: 1,7 Titel der Diplomarbeit: Diskontinuierliche Änderung des Titangehaltes in STO- und BST-Dünnschichten in Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes
08/1996–06/2005	Lessing-Gymnasium Lampertheim Abschluss: Abitur Abschlussnote: 2,7

Sprachkenntnisse

Deutsch	Muttersprache
Englisch	Fließend in Wort und Schrift
Französisch	Grundkenntnisse

Betreute Arbeiten und Veröffentlichungen

Betreute Arbeiten und Praktika

- 2015 R. ZEUCH. Ag-doping of Bismuth Oxide. Advanced Research Lab. **2015**.
- 2014 S. HAWEL. Grenzflächen-Untersuchungen an ZnO-Einkristallen. Bachelorarbeit. **2014**.
- V. P. PRASAD. Preparation Of Zinc Oxynitride(ZnON) with Rf Magnetron Sputtering & Characterization. Advanced Research Lab. **2014**.
- C. LOHAUS. Untersuchungen an RF-Magnetron gesputterten Co_3O_4 -Dünnschichten hinsichtlich der Verwendbarkeit in photovoltaischen Anwendungen. Masterarbeit. **2014**.
- 2013 C. LOHAUS. Thin Film Deposition of Co_3O_4 from an Oxidic Target using RF Magnetron Sputtering. Advanced Research Lab. **2013**.

Publikationen

- 2016 S. SIOL, J. C. HELLMANN, S. D. TILLEY, M. GRAETZEL, J. MORASCH, J. DEUERMEIER, W. JAEGERMANN, A. KLEIN. Band Alignment Engineering at $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ Heterointerfaces. *Applied Materials & Interfaces*: Bd. 8, S. 2182421831. **2016**.
- J. DEUERMEIER, H. F. WARDENGA, J. MORASCH, S. SIOL, S. NANDY, T. CALMEIRO, R. MARTINS, A. KLEIN, E. FORTUNATO. Highly conductive grain boundaries in copper oxide thin films. *Journal of Applied Physics*: Bd. 119, S. 235303. **2016**.
-

S. BACHMANN, M. SCHULZE, J. MORASCH, S. HESSE, L. HUSSEIN, L. KRELL, J. SCHNAGL, R. W. STARK, S. NARAYAN. Aging of oxygen and hydrogen plasma discharge treated a-C:H and ta-C coatings. *Applied Surface Science*: Bd. 371, S. 613–623. **2016**.

C. LOHAUS, J. MORASCH, J. BRÖTZ, A. KLEIN, W. JAEGERMANN. Investigations on RF-magnetron sputtered Co₃O₄ thin films regarding the solar energy conversion properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*: Bd. 49, Nr. 15, S. 155306. **2016**.

J. MORASCH, H. F. WARDENGA, W. JAEGERMANN, A. KLEIN. Material and Interface Characterization of Magnetron Sputtered CuO Thin Films. *Physica Status Solidi A*: Bd. 213, Nr. 6, S. 1615–1624. **2016**

2014

J. MORASCH, S. LI, J. BRÖTZ, W. JAEGERMANN, A. KLEIN. Reactively magnetron sputtered Bi₂O₃ thin films: Analysis of structure, optoelectronic, interface and photovoltaic properties. *Physica Status Solidi A*: Bd. 211, Nr. 1, S. 1–8. **2013**.

S. LI, F. CHEN, R. SCHAFRANEK, T. J. M. BAYER, K. RACHUT, A. FUCHS, *et al.* Intrinsic energy band alignment of functional oxides. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*: Bd. 8, Nr. 6 S. 571–576. **2014**.

2013

V. PFEIFER, P. ERHART, S. LI, K. RACHUT, J. MORASCH, J. BRÖTZ, *et al.* Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO₂. *Journal of Physical Chemistry Letters*: Bd. 4, S. 4182–4187. **2013**.

S. LI, J. MORASCH, A. KLEIN, C. CHIRILA, L. PINTILIE, L. JIA, *et al.* Influence of orbital contributions to the valence band alignment of Bi₂O₃, Fe₂O₃, BiFeO₃ and Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃. *Physical Review B*: Bd. 88. **2013**.

Konferenzbeiträge

2015

EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING (Lille, Frankreich): Low Band Gap Oxides for Light Absorption – Vortrag

EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING (Lille, Frankreich): Investigations on RF-Magnetron sputtered Co₃O₄

with regard to its usability as a solar energy conversion material – *Vortrag*

2014 MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING (Darmstadt, Deutschland): Low Band Gap Oxides for Light Absorption – *Poster-Präsentation*

2013 EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING (Strasbourg, Frankreich): Photovoltaic properties of Bi_2O_3 -thin films – *Poster-Präsentation*
